

N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CHARLES COURTOT

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DANS LA SÉRIE DES FULVÈNES

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Mai 1915, devant la Commission d'Examen

MM. GUNTZ, *Président.*

MULLER
ROTHÉ } *Examineurs.*

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE, RIGOT & C^{ie}

1915



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547417_0029

N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CHARLES COURTOT

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DANS LA SÉRIE DES FULVÈNES

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.



Soutenues en Mai 1915, devant la Commission d'Examen

MM. GUNTZ, *Président.*

MULLER
ROTHÉ } *Examineurs.*

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE, RIGOT & C^{ie}

1915

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, *, I Q.

Assesseur

M. PETIT, *, I Q, ☼.

Professeurs honoraires

MM. HALLER, C*, I Q; BLONDLOT, O*, I Q;
 CARTAN, *, I Q; BLAISE, I Q; LE MONNIER, *, I Q, ☼;
 THOULET, *, I Q.

Chargé de cours honoraire

M. MILLOT, I Q.

Professeurs

MM. FLOQUET, O*, I Q . . .	<i>Analyse.</i>
CUÉNOT, I Q, O☼ . . .	<i>Zoologie.</i>
GUNTZ, *, I Q . . .	<i>Chimie minérale.</i>
VOGT, I Q . . .	<i>Mathématiques appliquées.</i>
PETIT, *, I Q, ☼ . . .	<i>Chimie agricole.</i>
MULLER, I Q . . .	<i>Chimie physique et electro-chimie.</i>
NICKLES, *, I Q . . .	<i>Géologie.</i>
MINGUIN, I Q, ☼ . . .	<i>Chimie.</i>
GUTTON, I Q . . .	<i>Physique.</i>
ROTHE, I Q . . .	<i>Physique.</i>
GRIGNARD*, I Q, ☼, P.N.	<i>Chimie organique.</i>
GUYOT, I Q . . .	<i>Chimie appliquée à la teinture et à l'impression.</i>
WAHL, I Q (en congé) . . .	<i>Chimie industrielle.</i>
HUSSON, A Q . . .	<i>Mécanique rationnelle.</i>
GAIN, I Q . . .	<i>Botanique.</i>
MAUDUIT, I Q . . .	<i>Electrotechnique.</i>
N. . .	<i>Calcul différentiel et intégral.</i>

Professeurs adjoints

MM. BOUIN, I Q, ☼ . . .	<i>Zoologie appliquée.</i>
BEAUVÉRIE, I Q . . .	<i>Botanique.</i>

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences

MM. MAUGUIN, I Q . . .	<i>Minéralogie et Cristallographie.</i>
HACKSPILL, I Q . . .	<i>Chimie industrielle.</i>
GRUMBACH . . .	<i>Physique.</i>
DARMOIS . . .	<i>Physique.</i>

Directeur de Laboratoire

M. HAHN, I Q . . .	<i>Laboratoire de mécanique appliquée.</i>
--------------------	--

Chargé d'un cours complémentaire

M. FAILLOT . . .	<i>Météorologie.</i>
------------------	----------------------

Secrétaire

M. ROVEL, I Q.

A MONSIEUR V. GRIGNARD

Chevalier de la Légion d'Honneur

Correspondant de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

ET

A MONSIEUR A. GUYOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Hommage de respectueuse reconnaissance

CH. COURTOT.

A MA MÈRE

Reconnaissance et Affection

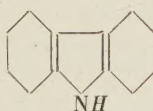
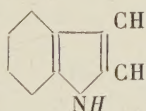
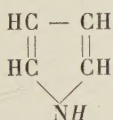
ÉTUDE

DANS LA SÉRIE DES FULVÈNES

INTRODUCTION

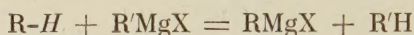
L'expérience a montré que, dans certaines molécules, un atome d'hydrogène jouit d'une mobilité telle qu'il peut être remplacé par un atome ou une fraction monovalente d'atome de métal.

De tels atomes d'hydrogène mobiles se rencontrent dans les molécules les plus diverses : acides $R\text{-CO}_2H$; alcools ROH ; dérivés hydroxylés en général; ammoniac NH_3 ; amines primaires et secondaires $R\text{-NH}_2$, $RNHR_1$; amides $R\text{-CO NH}_2$, etc. ; dans les corps du type acétylacétique $CH_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO}_2R$ et malonique $CO_2R\text{-CH}_2\text{-CO}_2R$; enfin, dans un certain nombre d'hydrocarbures et de composés spéciaux : carbures acétyléniques vrais $R\text{-C}\equiv CH$; pyrrol, indol, carbazol :



Cette propriété a été mise en lumière dans toute sa généralité lorsque furent connues les combinaisons organo-magnésiennes mixtes de Grignard.

En effet, ces organométalliques réagissent sur les atomes d'hydrogène mobiles selon l'équation suivante :



Cette réaction est même si complète qu'elle peut être utilisée pour le dosage précis de l'hydrogène mobile, en opérant dans des conditions convenables ⁽¹⁾.

Et les dérivés organométalliques ainsi obtenus par double décomposition, tantôt sont comparables aux dérivés sodés correspondants, tantôt constituent de véritables organomagnésiens possédant toutes les propriétés de ceux dont ils dérivent.

Dans certains cas, par exemple pour l'éther acétylacétique, l'éther cyanacétique et l'éther malonique, l'étude des dérivés magnésiens n'a pas été poursuivie ⁽²⁾, sans doute parce que les dérivés sodés, dans cette classe de composés, sont des instruments de synthèse remarquables.

Mais en ce qui concerne les carbures acétyléniques vrais, si les dérivés sodés ont conduit à toute une série de beaux travaux, notamment entre les mains de Moureu, il n'en est pas moins vrai que les dérivés magnésiens correspondants, possédant plus de souplesse dans leur mode d'action, ont permis à Iotsitch et ses élèves et à Moureu lui-même des synthèses d'un haut intérêt.

⁽¹⁾ TSCHUGAEFF, *D. ch. G.*, 1902, p. 3912.

ZEREWITINOFF, *D. ch. G.*, 1907, p. 2023, et 1908, p. 2233, et 1910, p. 3590, et 1912, p. 2384.

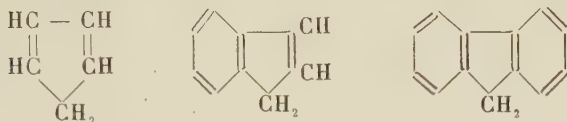
B. ODDO, *Gaz. chim. ital.*, mai 1911. — *D. ch. G.*, 1911, p. 2048.

⁽²⁾ On a bien étudié l'action des organomagnésiens sur les composés du type :

$CH_3-CO-CHMgX-CO_2R$, $CN-CHMgX-CO_2R$, $CO_2R-CHMgXCO_2R$, mais on ne connaît pas leurs propriétés en tant que dérivés organométalliques.

Cette plasticité de l'organomagnésien se révèle encore plus nettement dans le cas du pyrrol. Alors qu'avec le dérivé sodé l'étude n'avait pu être poussée très loin, avec le dérivé magnésien, au contraire, Oddo a contribué dans une large mesure à la connaissance de ses composés ⁽¹⁾.

Le cyclopentadiène, l'indène, le fluorène :



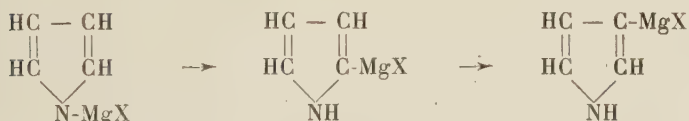
qui possèdent un groupement CH_2 relié de part et d'autre à un atome de carbone porteur d'une double liaison :



sont susceptibles de se condenser, sous l'influence des éthyldates alcalins, avec différents réactifs ⁽²⁾.

Cette aptitude réactionnelle tient évidemment à ce qu'un atome d'hydrogène du groupe CH_2 est remplaçable par le

(¹) La différence essentielle dans les résultats obtenus avec les deux dérivés métalliques du pyrrol tient à ce que, dans le dérivé sodé, l'atome métallique reste soudé à l'azote, tandis que, dans le dérivé magnésien, le radical MgX se fixe tout d'abord à l'azote ; puis sous l'action d'une douce chaleur, se transpose en α et, à température plus élevée, migre même en β :

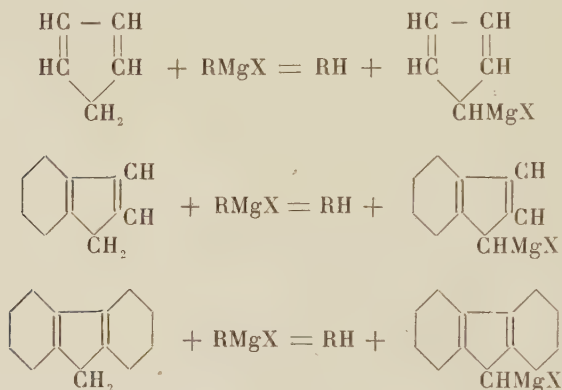


(²) MARCKWALD, *D. ch. G.*, 1895, t. 28, p. 1501.

THIELE, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 666 et 3395.

sodium ⁽¹⁾ et cette mobilité est due au voisinage des doubles liaisons.

Nous nous sommes demandé, M. Grignard et moi, s'il ne serait pas possible d'utiliser l'activité de cet atome d'hydrogène pour obtenir, par double décomposition du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène avec un magnésien ordinaire, de nouveaux organomagnésiens, en vertu des équations :



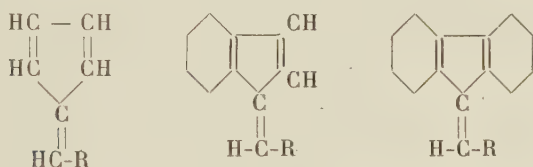
Et, de fait, il y a double décomposition; de sorte que nous possédons trois nouveaux organomagnésiens qui jouissent, comme nous l'avons montré dans une série de communications à l'Académie des Sciences ⁽²⁾, de toutes les propriétés habituelles des dérivés organo-magnésiens mixtes.

⁽¹⁾ Récemment, WEISSGERBER, *D. ch. G.*, **1909**, p. 569, a montré que l'indène pur pouvait être retiré des goudrons de houille en traitant l'indène brut par l'amidure de sodium. L'indène se transforme en *dérivé sodé*; on distille les produits non combinés et, en décomposant la masse restante par l'eau, on met l'indène pur en liberté.

⁽²⁾ GRIGNARD et COURTOT, *C. R.*, **1911**, t. 432, p. 272; **1911**, t. 432, p. 1493; **1912**, t. 454, p. 361; **1914**, t. 458, p. 1763.

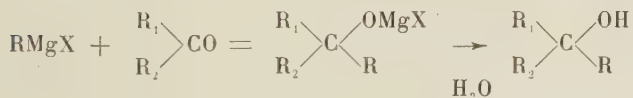
Ensuite, j'ai spécialisé ces recherches dans l'action des aldéhydes et des cétones sur ces trois magnésiens. Ici encore, nous avons pu constater la supériorité de l'organo-magnésien sur le dérivé sodé.

En effet, alors que Thiele, par condensation du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène avec les aldéhydes, obtenait directement les hydrocarbures répondant aux trois types que voici :



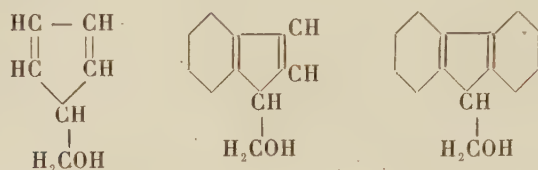
et qui sont respectivement les *Fulvènes*, les *Benzofulvènes* et les *Dibenzofulvènes* ⁽¹⁾, nous avons pu, par la méthode magnésienne, isoler les alcools correspondants, qui prennent vraisemblablement naissance aussi, comme phase intermédiaire, dans la méthode de Thiele, mais que ce savant n'a en aucun cas réussi à isoler.

L'action des aldéhydes et des cétones sur les magnésiens du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène a lieu selon le processus habituel que l'on peut formuler, comme on sait, de la façon suivante :



⁽¹⁾ THIELE, *Ann. Chem.*, 1906, t. 347, p. 250, a proposé cette nomenclature, mais sans l'appliquer. Nous la trouvons commode et nous l'étendrons à tous les types de corps que nous avons préparés.

Nous obtenons ainsi trois classes d'alcools dont les prototypes sont :

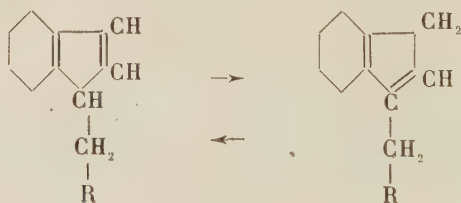


et comme ils conduisent, par simple déshydratation respectivement aux Fulvènes, Benzofulvènes et Dibenzofulvènes, nous les nommerons en conséquence *Fulvanols*, *Benzofulvanols* et *Dibenzofulvanols*.

La découverte de ces alcools n'est pas le seul avantage que présente la méthode magnésienne sur la méthode de Thiele. Ce savant n'a pu, en effet, condenser le cyclopentadiène, l'indène, le fluorène avec les aldéhydes gras, parce que l'alcali provoque la condensation de l'aldéhyde gras sur lui-même, de préférence à la condensation de l'aldéhyde sur l'hydrocarbure. La méthode magnésienne, excluant tout alcali, permet ce genre de réactions et donne accès, par suite de la déshydratation des fulvanols, aux fulvènes monosubstitués par un radical gras.

De plus, Thiele n'a pu condenser l'indène et le fluorène avec les cétones. Au contraire, par la méthode magnésienne, les Benzofulvanols et Dibenzofulvanols disubstitués sont aisément accessibles, de même que leurs produits de déshydratation.

Thiele, pour expliquer certains phénomènes observés au cours de ses recherches, a été amené à conclure que dérivés α -indéniques et dérivés γ ne faisaient qu'un,



par suite de l'oscillation de la double liaison indénique dans le cycle pentagonal.

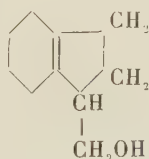
Il y avait lieu de se demander si nos benzofulvanols ne pouvaient pas fonctionner comme γ dérivés et répondre aux deux formes extrêmes suivantes :



Une série d'arguments assemblés au cours de notre travail nous permettent de faire l'étude critique de la théorie de Thiele, et nous pouvons dire tout de suite qu'il n'y a pas là oscillation de la double liaison, mais transposition de la première forme dans la seconde sous l'influence de certains réactifs.

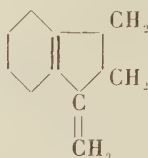
Pour étudier les propriétés des composés que nous avons préparés, nous nous sommes adressé seulement aux dérivés indéniques : ils constituent, en effet, une classe intermédiaire entre les dérivés du cyclopentadiène et les composés fluoréniques. Les phénomènes de polymérisation s'observent moins facilement dans cette série que dans celle du cyclopentadiène, et la présence d'une double liaison à caractère éthylénique dans le cycle pentagonal leur confère des propriétés que ne possèdent plus les composés du fluorène.

Nous avons appliqué aux benzofulvanols la méthode d'hydrogénation catalytique au noir de platine ; elle nous a conduit à des alcools indaniques dont on ne connaissait pas encore de représentants. Le prototype est :



que nous appellerons *Dihydrobenzofulvalanol*.

Les dihydrobenzofulvanols déshydratés mènent aux dihydrobenzofulvènes de type :



Les Benzofulvènes que nous avons préparés nous ont permis d'apporter une contribution à l'étude du système de doubles liaisons conjuguées ⁽¹⁾ qu'ils renferment. Nous les avons soumis à l'action hydrogénante de l'amalgame d'aluminium et à l'action de l'hydrogène en présence de noir de platine. Enfin, nous avons étudié l'action du brome sur ce système de doubles liaisons.

Nous avons démontré la constitution des composés que nous avons rencontrés tantôt par les moyens habituels : oxydation par le permanganate de potasse ou par l'ozone, tantôt par des procédés bien particuliers.

Ces recherches nous ont conduit à un certain nombre d'hydrocarbures colorés qui ont fait l'objet d'un examen spectroscopique dans la région ultra-violette du spectre et qui, joints à ceux déjà connus, nous ont permis de faire un essai de théorie sur les causes de la couleur dans les composés purement hydrocarbonés, essai qui n'est d'ailleurs qu'un complément de la théorie de Hugo Kaufmann.

Le présent travail sera divisé en cinq parties.

La première partie sera réservée aux modes de prépa-

(¹) Rappelons que l'expression : Système de doubles liaisons conjuguées, a été introduite dans la littérature chimique par THIELE, *Ann. Chem.*, 1899, t. 306, p. 90, et qu'elle s'applique au groupement $C = C - C = C$.

ration et à l'étude des principales propriétés des trois nouveaux organomagnésiens.

Dans la deuxième partie, j'étudierai les alcools obtenus par action des magnésiens du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène sur les aldéhydes et les cétones.

La troisième partie sera consacrée aux produits de déshydratation de ces alcools qui sont les Fulvènes, les Benzofulvènes et les Dibenzofulvènes.

La quatrième partie sera réservée à la caractérisation des composés obtenus dans la deuxième et la troisième parties. Pour mettre en évidence l'existence des doubles liaisons éthyléniques dans ces molécules, j'ai utilisé le brome et l'hydrogène.

J'ai jugé nécessaire, pour la clarté de l'exposition, de disjoindre ces produits de caractérisation des composés eux-mêmes ; cela me permettra d'invoquer des analogies et d'exposer des considérations d'ordre général sur le système de doubles liaisons conjuguées.

L'expérimentation alors ainsi développée me conduit à la discussion de la théorie de l'oscillation de la double liaison indénique.

Enfin, dans la cinquième partie de ce mémoire, j'établirai quelques relations entre la couleur des fulvènes et leur constitution, basées sur l'examen des spectres d'absorption. Je ferai suivre cette étude d'un essai de théorie sur la cause de la coloration dans les hydrocarbures.

Ce travail a été effectué entièrement au laboratoire de chimie organique de l'Institut Chimique de Nancy, sous la direction de M. Grignard.

C'est à mon vénéré Maître qu'appartient l'idée première de ces recherches, et c'est grâce encore à ses conseils éclairés et multiples que j'ai pu féconder cette idée initiale.

Il m'est bien agréable encore d'adresser mes sentiments de vive gratitude à mon ancien professeur, M. Guyot, qui

s'est intéressé d'une façon suivie à mon travail et qui, lui non plus, ne m'a ménagé ni les encouragements, ni les conseils.

Les mesures chimico-physiques ont été faites au laboratoire de M. Muller, qui participe amplement à mes remerciements. Ses collaborateurs, MM. Nicolas et Romann, m'ont prêté lors de ces mesures une aide gracieuse dont je leur suis profondément reconnaissant.

Je n'ai fait que suivre la tradition des élèves de l'Institut Chimique en ayant souvent recours aux conseils bienveillants et éclairés de M. Guntz, directeur. Qu'il veuille bien agréer l'expression de mes sentiments de gratitude.

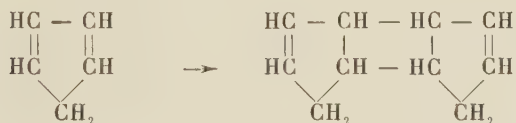
L'étude des spectres d'absorption a été faite au laboratoire de physique médicale de la Faculté de Médecine, qui possède un spectroscopé à prismes de quartz. M. Charpentier, professeur, dont l'accueil a été des plus cordial, a pris une part active à ces déterminations, et je suis heureux de lui adresser ici mes vifs remerciements.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

§ I. — Préparation du Magnésien du Cyclopentadiène

Le cyclopentadiène est extrait, comme on le sait, des goudrons de houille. Mais cet hydrocarbure se polymérise facilement : deux molécules se condensent et forment le dicyclopentadiène :

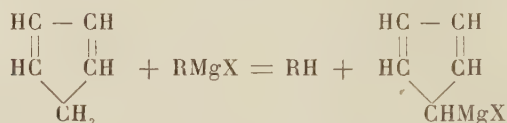


corps incolore, fusible à 32°5 et bouillant à 170° en se dédoublant.

Si l'on fait bouillir cet hydrocarbure, en surmontant le ballon d'une colonne Vigreux, de façon que les vapeurs chaudes refluent constamment vers le ballon de distillation, il passe du cyclopentadiène pur, et le thermomètre placé au sommet de la colonne accuse constamment 42°. Ce cyclopentadiène doit être utilisé immédiatement, car il se polymérise spontanément et d'autant plus facilement que la température est plus élevée. D'après les recherches

de Stobbe et Reuss ⁽¹⁾, sa polymérisation est nulle à -80° , très lente ($1/2$ % en deux heures) à -15° , rapide à 20° , et totale en deux heures à 100° . Par conséquent, dans le cas où le cyclopentadiène ne pourrait être utilisé immédiatement, il faudrait le conserver à basse température, pour éviter toute altération.

Son dérivé magnésien s'obtient par double décomposition avec un magnésien ordinaire (iodure de méthylmagnésium, bromure d'éthylmagnésium) :



Il se présente, suivant les conditions de préparation, sous des formes physiques différentes.

a) On prépare une molécule de bromure d'éthylmagnésium, en appliquant la technique générale indiquée par Grignard ⁽²⁾ :

Un ballon d'un litre de capacité environ est fermé par un bouchon pourvu d'un tube large relié à un bon réfrigérant ascendant ; le tube large porte une tubulure latérale en arc de cercle sur laquelle est fixé un entonnoir à robinet. (*Voir fig. plus loin.*) Comme pour toutes les opérations magnésiennes, il importe que l'appareil soit bien sec. On introduit dans le ballon un atome de magnésium, soit 24 grammes, et, d'autre part, on fait un mélange à volumes égaux d'une molécule de bromure d'éthyle et d'éther anhydre.

Au moyen du tube à brome, on introduit de 30 à 40 centimètres cubes de ce mélange dans le ballon. La réaction se

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 1912, t. 391, p. 151.

⁽²⁾ Thèse de Doctorat, Lyon 1901.

déclare immédiatement. Lorsque celle-ci s'accélère et détermine une ébullition trop vive du liquide, on la modère en introduisant assez rapidement 200 à 250 centimètres cubes d'éther anhydre, et en faisant, s'il y a lieu, des affusions d'eau froide sur le ballon. La réaction, qui prend bientôt une allure régulière, est entretenue en faisant tomber goutte à goutte le reste du mélange. L'introduction du bromure d'éthyle une fois achevée, on chauffe au bain-marie pendant une demi-heure environ pour terminer l'opération.

Durant la préparation précédente, on dépolymérise une molécule-grammes de cyclopentadiène que l'on introduit dans ce magnésien, et l'on maintient à l'ébullition. Dans ces conditions, on observe bientôt un dégagement lent, mais régulier, d'éthane, provenant de la double décomposition déjà indiquée :



Au bout de douze heures environ, le dégagement gazeux devient extrêmement lent, mais cependant la réaction n'est pas tout à fait complète, comme on peut s'en rendre compte par comparaison des rendements obtenus pour une même réaction, en utilisant ce mode de préparation ou les suivants.

Le magnésien du cyclopentadiène se présente alors comme un liquide de teinte ardoisée, un peu plus gris que le magnésien du bromure d'éthyle lui-même. On peut le mettre en œuvre à la manière d'un magnésien ordinaire.

b) Pour rendre la double décomposition intégrale, nous avons songé à élever la température. Lorsque le magnésien du bromure d'éthyle est préparé, on distille une partie de l'éther, on le remplace par du benzène anhydre et exempt

de thiophène ⁽¹⁾, puis on introduit le cyclopentadiène et on maintient la température à 60°. Cette technique présente sur la précédente un avantage considérable : en effet, la double décomposition, d'abord plus complète, est aussi plus rapide. Cinq à six heures suffisent. Le magnésien se présente sous la même forme physique que dans le cas précédent.

c) On peut encore rendre le magnésien insoluble dans sa liqueur de formation. Après avoir distillé l'éther, on ajoute de la ligroïne anhydre bouillant entre 60 à 80°, puis le cyclopentadiène.

Quoique le magnésien du bromure d'éthyle ne soit pas soluble dans la ligroïne qui dissout, au contraire, le cyclopentadiène, la réaction est beaucoup plus rapide que précédemment ; elle est complète en trois heures à 45-50°. Le nouveau magnésien, soluble dans l'éther et dans le toluène, est insoluble dans la ligroïne et forme au-dessous d'elle une couche huileuse ; mais si l'on agite fortement pendant le refroidissement — en mettant le ballon en communication avec un générateur d'hydrogène pur et sec, afin d'éviter l'oxydation — la combinaison organométallique précipite à l'état microcristallin, forme particulièrement favorable pour sa mise en œuvre.

En principe, la double décomposition a lieu entre le cyclopentadiène et un organomagnésien quelconque. En pratique, j'ai le plus souvent employé le bromure d'éthylmagnésium, d'accès plus facile que tout autre terme. Enfin ce choix est encore motivé par ce fait que le gaz dégagé au

(¹) Le benzène a été purifié par le procédé HALLER et MICHEL, *Bul. Soc. ch.*, 1896, p. 391. On fait bouillir à reflux le benzène avec 5 % de chlorure d'aluminium, pendant 2 ou 3 heures, et on distille. Le distillat est lavé à l'eau chlorhydrique, au bicarbonate, puis à l'eau ; séché sur chlorure de calcium, puis rectifié et conservé sur sodium.

cours de la réaction permet aisément de diagnostiquer la fin de celle-ci.

J'ai parfois utilisé l'iodure de méthylmagnésium, mais outre que l'iodure de méthyle est un produit relativement coûteux, le groupement —MgI provoque, dans certains cas que nous examinerons bientôt, des perturbations dans les réactions.

§ II. — Propriétés du Magnésien du Cyclopentadiène

M. Grignard et moi avons montré dans une communication précédente ⁽¹⁾ que le magnésien du cyclopentadiène se prête aux réactions les plus diverses ; mais la tendance bien connue de l'hydrocarbure à la dimérisation se manifeste encore chez ses dérivés immédiats, de sorte que, dans un certain nombre de cas, on ne réussit à isoler que des polymères qui doivent vraisemblablement, en général, être considérés comme des dérivés du dicyclopentadiène, bien que leur poids moléculaire n'ait pu être déterminé.

Pour bien montrer que le magnésien du cyclopentadiène se comporte comme un magnésien ordinaire vis-à-vis des réactifs usuels et pour faire ressortir d'autre part la tendance prononcée que présente ses différents dérivés à former des produits de polymérisation, nous décrirons l'action des halogènes, des halogénures de cyanogène et du gaz carbonique sur ce magnésien, bien que l'obtention de ces composés ne présente qu'une relation lointaine avec les produits qui font l'objet de ce travail.

⁽¹⁾ *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1764.

Iodure de Cyclopentadiène

Lorsqu'on fait réagir l'iode (I_2) sur la solution toluénique du magnésien, suivant la méthode de Bodroux ⁽¹⁾, on aboutit à une poudre noire, insoluble dans les dissolvants usuels et incristallisable. Le dosage de l'iode répond nettement à la formule C_5H_5I (66,4 au lieu de 66,1), mais nous sommes évidemment en présence d'un polymère. La portion huileuse qui l'accompagne se décompose avec explosion quand on essaie de la distiller dans le vide.

Bromure de Cyclopentadiène

Avec le brome, la réaction va plus loin. En opérant sur le magnésien microcristallin, débarrassé de sa ligroïne et mis en suspension dans l'éther, en hydrolysant par une solution de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque (Klages) ⁽²⁾ et en effectuant tous les traitements à basse température, on isole de beaux petits prismes incolores, fusibles à 60° (de l'alcool méthylique) et de formule $C_5H_5Br_3$.

Brome % : Trouvé, 78,4 ; Calculé, 78,7.

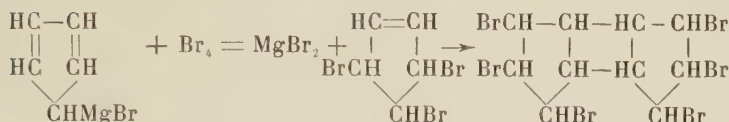
Poids moléculaire : Trouvé, 292 ; Calculé, 305.

Ce tribromocyclopentène est d'ailleurs très peu stable ; il ne tarde pas à jaunir, puis à se transformer en une poudre brun-noirâtre qui est vraisemblablement le dimère, car on arrive directement à un produit semblable et de même composition en faisant réagir le brome sur la solution toluénique du magnésien préparé à partir de l'iodure de méthylmagnésium.

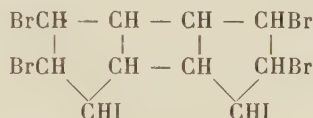
⁽¹⁾ *C. R.*, 1902, t. 135, p. 1347.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, 1905, p. 2221.

La réaction serait donc la suivante :



Mais, alors que l'hexabromure de dicyclopentadiène obtenu par polymérisation du tribromure donne des nombres satisfaisants à l'analyse, celui obtenu par action du brome sur l'iodure du cyclopentadiénylmagnésium renferme une certaine portion du dérivé :



qui provient d'une réaction analogue à celle que nous avons déjà signalée (1) : déplacement de l'iode par le brome dans le bromoiodure de magnésium formé et action de l'iode mis en liberté sur le magnésien. Halogène % : Trouvé, 79,8 ; Calculé, 78,7.

Action du Bromure de Cyanogène

L'action directe des halogènes ne nous conduisant pas au dérivé mono-halogéné, sous forme du monomère, dont les aptitudes réactionnelles doivent être considérables, nous avons alors essayé d'utiliser la méthode signalée par Grignard (2).

Ce savant a montré que l'iodure et le bromure de cyanogène réagissent sur les organomagnésiens pour donner le

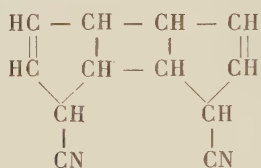
(1) GRIGNARD et COURTOT, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 361.

(2) *C. R.*, 1911, t. 152, p. 388.

dérivé monohalogéné correspondant au magnésien mis en œuvre, alors que le chlorure de cyanogène conduit au nitrile.

Le magnésien du cyclopentadiène a été siphonné goutte à goutte dans une solution étherée de bromure de cyanogène. Mais après un traitement identique à celui effectué dans la préparation du tribromocyclopentène (*page 16*), nous avons obtenu une poudre noirâtre, insoluble dans les différents solvants organiques et qui n'est qu'un polymère. Ce corps n'a pu être purifié suffisamment pour l'analyse : il est vraisemblablement constitué par un mélange de dérivés bromé et cyané. On sait, en effet, que le bromure de cyanogène donne généralement, à côté du dérivé halogéné, un peu de nitrile (¹).

Dicyclopentadiènedinitrile

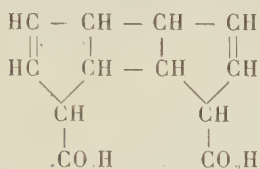


Le chlorure de cyanogène réagit sur le magnésien du cyclopentadiène selon le processus indiqué par Grignard et conduit par conséquent au nitrile; mais il y a encore polymérisation, et nous avons obtenu une poudre brune qui est vraisemblablement le dimère, puisque, par saponification avec la potasse alcoolique à 50 pour 100, elle conduit à l'acide dicyclopentadiènegcarbonique de Thiele (²).

(¹) GRIGNARD, *loc. cit.*

(²) *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 68.

Acide dicyclopentadiènedicarbonique



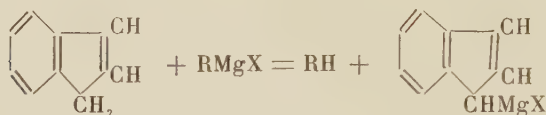
Nous avons d'ailleurs préparé cet acide avec un rendement de 60 %, en faisant réagir le gaz carbonique sec sur notre magnésien ; mais, dans aucun cas, malgré toutes les précautions prises, nous n'avons réussi à isoler l'acide monomère, vraisemblablement trop instable. L'acide dicyclopentadiènedicarbonique obtenu par notre procédé possède les propriétés de celui décrit par Thiele : peu soluble dans la plupart des dissolvants, il est bien soluble dans l'alcool méthylique, d'où il reprécipite par refroidissement, en agglomérats de petits prismes fusibles à 210°.

Ainsi donc, malgré que nous ayons obtenu dans la plupart des cas des produits de polymérisation, l'action du brome nous montre que nous sommes bien en présence du dérivé $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgX}$ et non d'un dimère, comme les autres réactions tendraient à le laisser supposer. Nous verrons d'ailleurs, dans la deuxième partie de ce travail, lorsque nous étudierons l'action des composés aldéhydiques et cétoniques, que nous n'avons plus constaté la tendance à la polymérisation et que, lorsque celle-ci a lieu, elle est due, par conséquent, aux réactifs employés.

CHAPITRE II

§ I. — Préparation du Magnésien de l'Indène

Le magnésien de l'Indène prend naissance par le même mécanisme que celui du cyclopentadiène :



Mais la transformation d'une double liaison à caractère éthylénique du cyclopentadiène en double liaison benzénique diminue l'activité réactionnelle du groupement CH_2 , et la double décomposition, qui avait lieu à 45-50° dans le cas du cyclopentadiène, s'effectue ici à 90-100°.

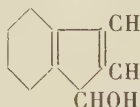
Le mode opératoire est le suivant :

On prépare le bromure d'éthyl-magnésium comme il a été dit à la page 12. Cette opération terminée, on ajoute une molécule-gramme d'indène et 300 grammes de toluène anhydre. On renverse le réfrigérant et chauffe progressivement à 100°. Le dégagement d'éthane est terminé en dix heures environ. La liqueur, d'ardoisée qu'elle était au début, devient verdâtre, et le magnésien de l'indène reste dissous à chaud dans sa liqueur de formation. Mais, à froid, il précipite en énormes cristaux peu aptes à entrer en réaction. Il faut alors, pour l'obtenir sous une forme convenable, refroidir le ballon dans une terrine d'eau glacée; en agitant énergiquement. Le magnésien, dans ces conditions, précipite sous forme de grains très ténus et parfaitement incolores.

§ II. — Propriétés du Magnésien de l'Indène

Nous avons mis ses aptitudes réactionnelles en évidence par les réactions suivantes (1) :

α -Indénol



Ce carbinol secondaire éthylénique a été obtenu par oxydation du magnésien à froid, suivant le processus habituel (2). Il bout vers 113-115° sous 10^{mm} en se déshydratant partiellement et, après recristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne légère, il se présente en petits prismes jaunâtres, fusibles à 57-58°. Il fixe le brome.

Bien que les conditions de l'oxydation aient été systématiquement étudiées, nous n'avons pu atteindre un rendement supérieur à 25 %, le résidu étant constitué par des résines provenant vraisemblablement de la polymérisation de l'indénol.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2270 ; CO₂ = 0 gr. 6810 ; H₂O = 0 gr. 1398.

	Calculé pour C ₉ H ₈ O	Trouvé
C %.....	81,8	81,8
H %.....	6,0	6,8

(1) L'étude des principales propriétés du magnésien indénique a fait l'objet de deux notes aux comptes rendus de l'Académie des Sciences publiées en collaboration avec M. Grignard.

C. R., 1911, t. 152, p. 272, et 1912, t. 154, p. 361.

(2) Bodroux, *C. R.*, 1903, t. 136, p. 158.

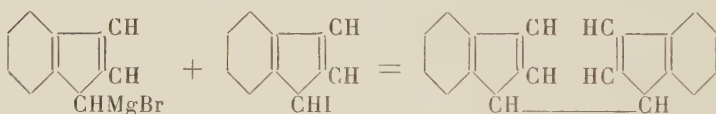
Jusqu'à présent on n'avait pu préparer un dérivé α -halogéné de l'indène dont l'obtention ouvrirait cependant la voie à de nouvelles synthèses. Nous avons abouti dans cette tentative après des essais qui, quoique ne nous conduisant pas au produit cherché, nous ont donné des résultats intéressants.

α -Diindényle

Nous avons d'abord essayé d'appliquer à notre magnésien la réaction de Bodroux, c'est-à-dire de faire réagir les halogènes libres.

L'iode, en solution toluénique, réagit facilement sur le magnésien ; mais, soit que l'on introduise le magnésien dans la solution d'iode, soit que l'on fasse l'inverse, on aboutit toujours à un hydrocarbure qui est certainement l' α - α diindényle, comme nous le montrent son analyse, son poids moléculaire et ses propriétés chimiques.

Sa formation s'explique très aisément par la grande aptitude réactionnelle de l' α -iodoindène cherché. Celui-ci, aussitôt que formé, réagit immédiatement sur le magnésien libre, comme l'indique l'équation suivante :



Les propriétés de l' α -bromoindène, dont nous parlerons tout à l'heure, confirment d'ailleurs cette manière de voir.

L' α - α diindényle constitue des cristaux incolores, facilement solubles dans l'éther, peu solubles dans la ligroïne légère et fusibles à 99-100°.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}. 2385 ; CO₂ = 0^{gr}. 8173 ; H₂O = 0^{gr}. 1369.

	Calculé pour C ₁₈ H ₁₄	Trouvé
C %.....	93,9	93,46
H %.....	6,1	6,37

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr} . 5969	Poids moléculaire	
Dissolvant 30 ^{gr} . 804	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°39	230	243

Tétrabromures de Diindényle

Soumis à l'action du brome en solution chloroformique à 0°, le carbure précédent donne deux tétrabromures; l'un, insoluble dans le chloroforme, fond en se décomposant à 222-224° (sur le bloc Maquenne); l'autre, soluble dans ce dissolvant, recristallise dans de l'alcool bouillant, additionné d'un peu de benzine, en petits prismes qui fondent à 138-139°.

ANALYSES

	F = 222-224°		F = 138-139°
	Calculé pour C ₁₈ H ₁₄ Br ₄	Trouvé	
Br %	58,18	58,35	57,72

La théorie permet d'expliquer simplement la possibilité de trois tétrabromures isomères.

En effet, la représentation spaciaie du groupe d'atomes

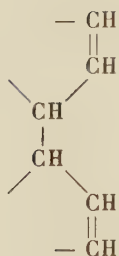


Fig. I.

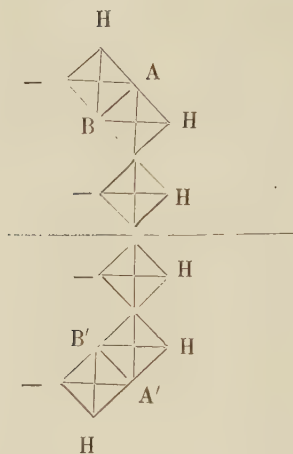
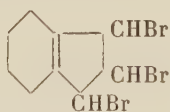


Fig. II.

(Fig. I) du diindényle, donne la Fig. II et l'on voit que les doubles liaisons peuvent s'ouvrir soit en AA', soit en BB', soit en AB', et chacune de ces combinaisons donne un tétrabromure différent des autres (1).

Tribromoindane- α - β - γ



Le brome, introduit goutte à goutte dans le magnésien, réagit d'abord sur la double liaison indénique, de sorte qu'il n'est guère possible d'isoler à l'état pur, que le produit de réaction totale l' α - β - γ tribromoindane.

(1) Cf. GRINER, Thèse de Paris, 1891.



Celui-ci se présente, après recristallisation dans l'alcool bouillant, sous forme de jolis petits bâtonnets parfaitement incolores, fusibles à 133-134°.

ANALYSE

	Calculé pour C ₉ H ₇ Br ₃	Trouvé
Brome %.....	67,6	67,2

Mais il reste une portion huileuse assez importante dont la portion inférieure bouillant à 127-134° sous 13^m/m paraît contenir un peu d' α -bromoindène et la portion supérieure contient, sans doute, le tribromoindane précédent, mélangé à un stéréoisomère.

L'analyse de la partie 127-134° montre que nous avons affaire à un mélange de monobromo et de tribromoindène, corps extrêmement volatil. En tout cas, cette portion fixe le brome et se transforme intégralement en tribromoindane fusible à 133-134°.

Les essais précédents ne conduisant pas au dérivé monohalogéné, nous avons eu recours à la réaction des halogénures de cyanogène sur les magnésiens (¹).

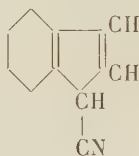
L'iodure de cyanogène paraissait devoir nous conduire encore, du moins partiellement, ainsi que l'iode, au diindényle, de sorte que nous nous sommes borné à étudier l'action du bromure de cyanogène.

(¹) GRIGNARD, *loc. cit.*

α -Bromoindène

En faisant tomber peu à peu l' α -bromoindènemagnésium dans une solution étherée, refroidie à 0°, de bromure de cyanogène, nous avons obtenu, à la distillation, un produit légèrement jaune, bouillant nettement à 126° sous 22 ^m/_m et que nous avons caractérisé comme monobromoindène en le transformant en dérivé tribromé identique à celui précédemment décrit.

On pouvait prévoir que cet intéressant bromure doit présenter des aptitudes réactionnelles analogues à celles du bromure d'allyle, mais, sans doute, avec plus d'intensité. Nous avons reconnu, en effet, qu'il réagit sur les cétones en présence de zinc et, directement, à froid, sur le magnésien du bromure d'éthyle.

Nitrile α -Indénique

Le chlorure de cyanogène donne exclusivement le nitrile α -indénique, comme dans les cas déjà étudiés (¹). C'est un liquide incolore lorsqu'il est fraîchement distillé, mais qui prend rapidement une teinte verte. Il passe entre 140 et 142°, sous 13 ^m/_m. L'hydrolyse par l'acide sulfurique

(¹) GRIGNARD, *loc. cit.*

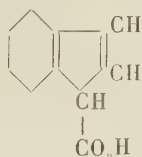
et par l'acide nitreux ne nous a donné que des produits de résinification, ainsi que l'essai de saponification par la potasse alcoolique.

Nous n'avons pu le transformer en acide qu'en le transformant, suivant la méthode de Pinner, en chlorhydrate d'éther imidé, puis en indène α -carbonate d'éthyle bouillant à 140° , sous 8 mm (¹), dont la saponification par la soude à 10 % nous a donné l'acide α -indènecarbonique, fusible à 160° , identique à celui dont nous avons réalisé la synthèse.

ANALYSE

Substance = 0.3231; Azote dégagé = 23 cc 8; H corr. = 749; T = 25° .

	Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$	Trouvé
N %.....	9,92	9,83

Acide α -Indènecarbonique

La carbonatation du magnésien indénique a été effectuée dans le toluène à 100° . Après hydrolyse, on acidifie par de l'acide chlorhydrique dilué, afin de dissoudre la magnésie formée, et l'acide organique est repris par l'éther. On épuise ensuite cette solution étherée par du bicarbonate de soude, et le sel alcalin est de nouveau décomposé par de l'acide chlorhydrique dilué. L'acide α -indènecarbonique

(¹) WEISSGERBER indique 164° sous 24 mm pour cet éther préparé par éthérification directe de l'acide (*D. Ch. G.*, 1911, p. 1442).

précipite alors sous forme de flocons jaunâtres facilement solubles dans les dissolvants habituels, sauf la ligroïne légère. Après cinq ou six cristallisations dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole, ou mieux dans la benzine bouillante, il se présente en jolies aiguilles prismatiques, teintées encore en chamois clair et fusibles à 161°. Le rendement est de 86 % par rapport à l'indène disparu.

ANALYSE

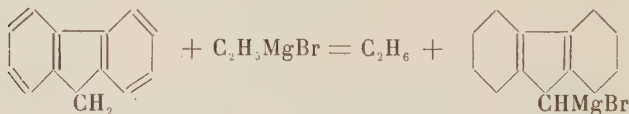
Substance = 0^{gr.} 3392; CO₂ = 0^{gr.} 9890; H₂O = 0^{gr.} 1800.

	Calculé pour C ₁₀ H ₈ O ₂	Trouvé
C %	75,0	75,1
H %	5,0	5,5

CHAPITRE III

§ I. — Préparation du Magnésien du Fluorène

Le magnésien du fluorène se forme par un mécanisme tout à fait comparable à celui qui engendre les magnésiens du cyclopentadiène et de l'indène. Mais alors que le magnésien du cyclopentadiène se fait à 50° et celui de l'indène à 100°, le dérivé métallique du fluorène ne prend naissance qu'à 135°, en vertu de l'équation :

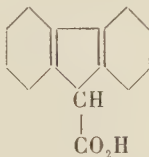


Après avoir préparé une molécule de bromure d'éthylmagnésium, en suivant la technique de la page 12, j'introduis dans le ballon une molécule de fluorène dissous dans 500 grammes de xylène commercial anhydre. Je distille l'éther et chauffe pendant douze heures à 135-140°. J'obtiens le magnésien du fluorène sous forme d'un liquide vert-jaunâtre à chaud, qui précipite en grains blancs par agitation dans une cuvette d'eau glacée.

§ II. — Propriétés du Magnésien fluorénique

Les dérivés 9-fluoréniques ont été beaucoup plus étudiés, en raison de la stabilité de la molécule, que les dérivés indéniques et cyclopentadiéniques; aussi me suis-je borné, en dehors des réactions de condensation du magnésien du fluorène avec les aldéhydes et les cétones que nous étudierons dans la deuxième partie de ce travail, à la préparation de l'acide 9-fluorénique.

Acide 9-fluorénique



Cet acide a déjà été préparé par Friedländer ⁽¹⁾ en chauffant l'acide diphenylèneglycolique $C_{12}H_8C(OH)CO_2H$ avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, puis par Delacre ⁽²⁾,

⁽¹⁾ *D. Ch. G.*, 1877, t. 10, p. 536.

⁽²⁾ *Bul. Soc. Ch.*, 1902, p. 875.

qui fait réagir le trichloracétate d'éthyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, et enfin par Liebermann et Zsuffa ⁽¹⁾ en traitant le fluorène par le chlorure d'oxalyle.

Ces trois modes de préparation sont pénibles, et il est avantageux de leur substituer la carbonatation du magnésien du fluorène faite à 100°.

Le traitement est identique à celui que nous avons effectué pour l'acide indénecarbonique (*page 27*), et il conduit à l'acide 9-fluorénecarbonique tel qu'il est décrit dans la littérature et fusible à 225°.

⁽¹⁾ *D. Ch. G.*, 1911, t. 44, p. 206.

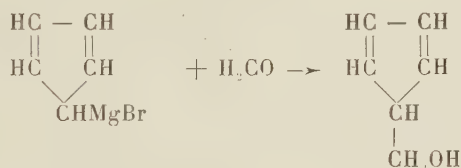
DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Fulvanols

L'action du magnésien du cyclopentadiène sur les aldéhydes et les cétones conduit théoriquement à des alcools qui constituent la substance mère des Fulvènes: aussi les appellerons-nous des *Fulvanols*.

Mais en fait, je n'ai pu, en aucun cas, isoler de fulvanols provenant de la condensation du cyclopentadiène avec les aldéhydes: l'aldéhyde formique devait nous mener à un alcool primaire, le prototype de la série:



mais toutes les tentatives faites jusqu'ici en vue d'isoler ce carbinol ont échoué et n'ont donné que des résines. Il semble cependant bien que la réaction a lieu, puisque ces résines réagissent nettement sur un organomagnésien, indice de la présence d'une fonction alcoolique.

Avec l'aldéhyde éthylique, la réaction sur le magnésien est visible, mais le carbinol formé se polymérise lors du

traitement, et l'on aboutit à des résines d'où je n'ai rien pu tirer.

Afin de préciser les résultats négatifs obtenus également avec les aldéhydes aromatiques, je vais décrire les expériences faites sur les aldéhydes anisique et salicylique. Ces aldéhydes ont été choisis spécialement parce que, comme nous le verrons dans les prochains chapitres, ils donnent, avec les magnésiens de l'indène et du fluorène, des termes très facilement cristallisables. On pouvait alors espérer, dans la série des fulvanols eux-mêmes, obtenir des produits cristallisés.

Action du Magnésien du Cyclopentadiène sur l'Anisaldéhyde

L'anisaldéhyde, dissous dans son volume d'éther, a été introduit goutte à goutte dans le magnésien du cyclopentadiène maintenu à 0°. Le magnésien a été préparé selon le procédé *b* (page 13). Après avoir hydrolysé sur de l'eau glacée, dissous la magnésie au moyen d'acide acétique dilué, on lave la solution étherée au bicarbonate de soude, puis deux fois à l'eau distillée. L'éther a ensuite été chassé au bain-marie, puis la majeure partie du benzène a été distillée dans un mauvais vide. Il reste une huile fortement colorée en rouge qui ne cristallise pas et se prend en résines en quelques heures.

J'ai attribué cet insuccès, d'une part à l'action de l'acide, d'autre part à l'action de la chaleur que supportait le produit lors de l'élimination du benzène.

Afin d'éliminer ces deux causes probables de polymérisation, les conditions opératoires ont été modifiées de la façon suivante :

Le magnésien du cyclopentadiène a été préparé selon la technique *c* (page 14). Lorsque le magnésien fut précipité en cristaux ténus, la ligroïne a été éliminée au moyen d'un

siphon. Le magnésien a été lavé deux fois à l'éther anhydre, et finalement mis en suspension dans l'éther anhydre ⁽¹⁾. On a fait réagir l'anisaldéhyde de la même manière que dans l'expérience précédente ; le magma a été versé sur un mélange de glace, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque (Klages) ⁽²⁾, afin de dissoudre la magnésie. La solution étherée a été épuisée au bisulfite de soude, puis lavée trois fois à l'eau distillée et séchée sur sulfate de soude anhydre. L'éther a été distillé dans un bain d'eau, à une température ne dépassant pas 50°. La liqueur restante forme une huile rouge, assez fluide. Elle abandonne par refroidissement quelques cristaux rouges fusibles à 70° et qui ont été identifiés avec le paraméthoxyphénylfulvène déjà obtenu par Thiele ⁽³⁾. Nous en reporterons l'étude et la genèse à la troisième partie de ce travail. Le rendement en fulvène est d'ailleurs lui-même mauvais ; l'huile ne tarde pas, même à l'abri de l'air, à se transformer en résines d'un rouge intense.

Cette huile réagit nettement sur un organomagnésien, ce qui semble bien indiquer qu'elle est constituée, partiellement tout au moins, par le carbinol cherché.

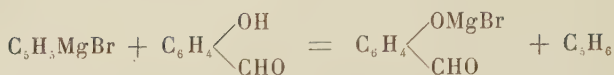
Action du Magnésien du Cyclopentadiène sur l'Aldéhyde salicylique

L'opération a été conduite exactement comme dans le dernier cas ; mais il faut prendre deux molécules de magnésien pour une molécule d'aldéhyde. Dans une première phase, en effet, l'atome d'hydrogène du groupement phénolique est remplacé par —MgBr :

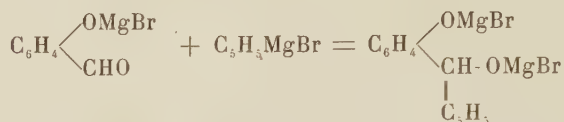
⁽¹⁾ Le magnésien ne se redissout pas à froid dans l'éther ; par ébullition prolongée, on arrive à le mettre à nouveau en solution.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, 1905, p. 2221.

⁽³⁾ THIELE et BALHORN. *Ann. chem.*, 1906, t. 348, p. 10.



Dans une seconde phase, l'organomagnésien réagit sur le groupement aldéhydique :



Cette réaction est nettement exothermique et il est nécessaire de refroidir le ballon en l'agitant dans une terrine d'eau glacée. Le produit de la réaction a été décomposé sur de la glace; la magnésie a été dissoute par l'acide acétique dilué. La solution étherée a été épuisée par le bisulfite de soude, puis lavée à l'eau à plusieurs reprises et séchée sur sulfate de soude anhydre. L'éther a enfin été éliminé dans un mauvais vide, de façon à ce que la température du bain d'eau ne dépasse pas 30°. Malgré toutes ces précautions, le produit de la réaction est coloré en vert-rougeâtre — indice d'une déshydratation au moins partielle — et ne cristallise pas.

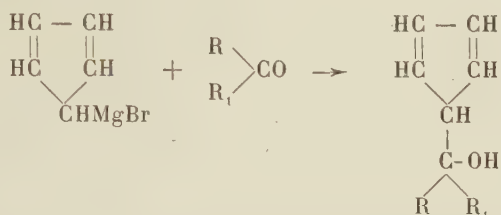
Comme on le voit par ces expériences, la condensation du magnésien du cyclopentadiène avec les aldéhydes a effectivement lieu; mais l'isolement des produits à l'état pur présente des difficultés considérables: les fulvanols secondaires se déshydratent facilement et les fulvènes formés se polymérisent avec la plus grande facilité, conformément aux observations déjà faites par Thiele (1).

Cependant, nous nous proposons de reprendre plus tard ces recherches; un mode opératoire convenable nous permettra peut-être de saisir ces intéressants carbinols.

Les résultats furent plus heureux lors de la condensation

(1) *Ann. chem.*, 1906, t. 348, p. 2.

des cétones avec le magnésien du cyclopentadiène. On est conduit à des fulvanols tertiaires, qui prennent naissance selon le schéma :

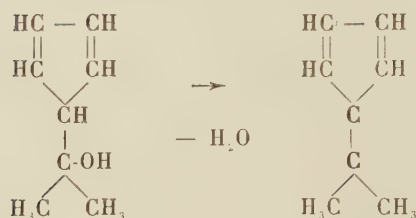


Mais il y a toujours déshydratation partielle du fulvanol, de sorte que l'on trouve régulièrement, à côté de l'alcool, le fulvène correspondant.

Action de l'Acétone sur le Magnésien du Cyclopentadiène

L'acétone employée est régénérée de sa combinaison bisulfite, séchée sur chlorure de calcium neutre, puis redistillée. On la dilue de son volume d'éther et on la fait tomber goutte à goutte dans le magnésien du cyclopentadiène refroidi à 0° et préparé selon la technique *b* (page 13). Le produit de la réaction est rapidement hydrolysé ; la magnésie est dissoute par l'acide acétique très dilué ; la solution étherée, lavée au bicarbonate de soude, puis à l'eau, est finalement séchée sur sulfate de soude anhydre. L'éther et le toluène sont distillés dans un mauvais vide. Enfin le résidu est soumis à la distillation dans un vide de 11 ^m/m. Il passe un liquide d'un beau jaune entre 45 et 55°. On constate une déshydratation lors de la distillation ; cependant, le produit renferme encore une certaine proportion du carbinol cherché, puisqu'il réagit sur un organo-magnésien.

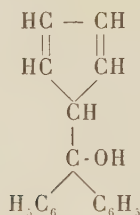
L'analyse, par sa teneur en carbone, corrobore ces vues : on est donc vraisemblablement en présence d'un mélange de diméthylfulvanol et de son produit de déshydratation, le diméthylfulvène :



Le rendement, compté en diméthylfulvanols, s'élève à 45 %.

Je n'ai pas cru devoir tenter une expérience en employant, pour préparer le magnésien, la technique *c* (page 14), puisque la déshydratation a lieu lors de la distillation même du produit dans un bon vide de trompe à eau.

Diphénylfulvanol



Ce carbinol est obtenu par action de la benzophénone sur le magnésien du cyclopentadiène. Ce magnésien est préparé d'après la technique *b* (page 13). La benzophénone, dissoute dans son volume d'éther, est introduite goutte à goutte dans le magnésien refroidi à 0°. Il ne se forme aucun précipité ; la liqueur change seulement de teinte, passe par le vert, le rouge, et prend finalement une couleur brune.

Après avoir traité comme dans le cas de l'acétone ordinaire, il reste, une fois le benzène éliminé, une liqueur rouge-sang qui ne tarde pas à abandonner des cristaux. Ceux-ci, essorés et lavés à la ligroïne, se présentent sous forme de jolis petits prismes, parfaitement incolores, et fusibles à 123°. Rendement : 62 %.

C'est le diphénylfulvanol cherché :

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 3320 ; CO₂ = 1^{gr.} 0580 ; H₂O = 0^{gr.} 1973.

	Calculé pour C ₁₈ H ₁₆ O	Trouvé
C %.....	87,1	86,9
H %.....	6,4	6,60

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr.} 7502	Poids moléculaire	
Dissolvant 26 ^{gr.} 5738	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°28	248 × 2	495

C'est-à-dire que la molécule est géminée ; mais cette association est provoquée par le benzène — et cela fut déjà constaté maintes fois par des expérimentateurs antérieurs pour des molécules renfermant un oxhydrile — puisque, dans l'acide acétique, on trouve le poids moléculaire correspondant au monomère :

CRYSCOPIE DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

Substance 0 ^{gr.} 3742	Poids moléculaire	
Dissolvant 26 ^{gr.} 0278	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°22	248	255

Cet alcool est bien soluble dans les dissolvants habituels, sauf dans la ligroïne. Mais il faut le faire recristalliser à l'abri de l'air, parce qu'il se résinifie avec la plus grande facilité.

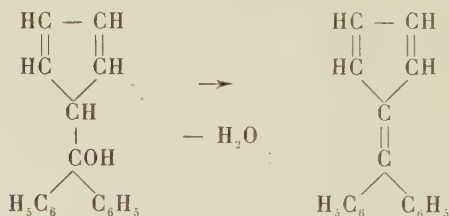
Malgré les deux doubles liaisons à caractère éthylénique existant dans la molécule, cet alcool ne fixe pas simplement le brome. Si on le dissout dans du chloroforme et qu'on fasse agir une solution chloroformique de brome, il se développe une coloration vert foncé, et l'alcool ne tarde pas à se résinifier.

Le Diphénylfulvanol, dissous dans l'acide acétique et saturé à 0° par un courant d'acide chlorhydrique sec, donne

une solution d'un vert émeraude intense qui laisse bientôt déposer un solide rouge-brun insoluble dans les véhicules organiques usuels. Par suite de la difficulté de purification de ce produit, fusible en se décomposant à 140°, j'ai renoncé à en poursuivre l'étude.

Le Diphénylfulvanol, tout à fait incolore à l'état pur, prend peu à peu, même à l'obscurité, une teinte rouge foncé. Ceci indique une déshydratation spontanée.

En effet, l'huile rouge provenant de l'essorage de nos cristaux de diphénylfulvanol ne tarde pas à déposer de jolis prismes d'un rouge-rubis éclatant. Ces cristaux ont été identifiés, comme nous le verrons dans la troisième partie, avec le Diphénylfulvène de Thiele ⁽¹⁾ :



En résumé, les Fulvanols sont des corps extrêmement instables, qui se déshydratent et se polymérisent avec la plus grande facilité. Le Diphénylfulvanol est, à l'heure actuelle, le seul terme isolé à l'état pur et bien caractérisé.

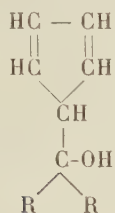
CHAPITRE II

Benzofulvanols

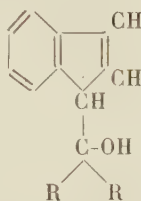
Les alcools provenant de l'action du magnésien de l'Indène sur les aldéhydes et les cétones diffèrent des Fulva-

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1900, p. 666.

nols étudiés dans le précédent chapitre par ce fait qu'un noyau benzénique est accolé au noyau pentagonal :



Fulvanol



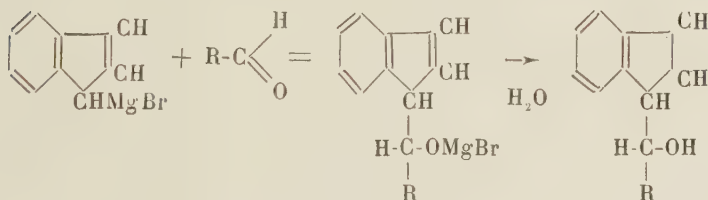
Benzofulvanol

Aussi les désignerons-nous sous le nom de *Benzo-fulvanols*.

La transformation d'une double liaison du cycle pentagonal en double liaison benzénique permet de prévoir que les benzofulvanols seront plus stables que les fulvanols et, par suite, auront moins de tendance à la déshydratation et à la polymérisation. Aussi l'expérimentation, poussée plus loin dans cette série, a-t-elle été beaucoup plus fructueuse.

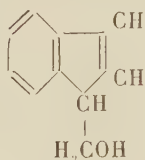
§ I. — Action du Magnésien de l'Indène sur les Aldéhydes de la série grasse

Cette action donne naissance à des alcools secondaires. Le processus est le suivant :



R est un radical aliphatique ou bien encore de l'hydrogène. Dans ce dernier cas, on a un alcool primaire, le premier terme de la série. J'ai fait réagir les trois premiers termes des aldéhydes gras : aldéhyde formique, aldéhyde éthylique et aldéhyde propylique.

Benzofulvanol



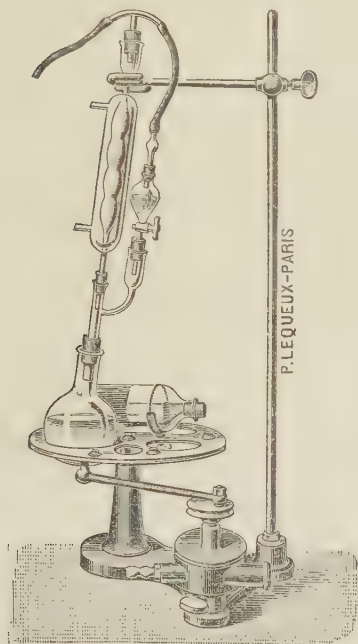
Au lieu de faire réagir l'aldéhyde formique sur les magnésiens, il est plus commode d'employer son polymère : le trioxyméthylène ⁽¹⁾. Ce composé possède, même au-dessous de -20° , une tension de dissociation : les vapeurs de HCHO réagissent sur le magnésien, le trioxyméthylène se transforme de nouveau partiellement en aldéhyde formique et la réaction devient, par ce mécanisme, progressivement totale ⁽²⁾. Mais on augmente notablement la tension de dissociation du trioxyméthylène en élevant la température jusqu'à l'ébullition de la solution étherée du magnésien, et la réaction s'effectue alors beaucoup plus rapidement.

Si l'on fait réagir le trioxyméthylène rigoureusement sec sur le magnésien indénique en suspension dans sa liqueur de formation, on obtient, malgré tous les soins, un mélange d'alcool et d'hydrocarbure. Cela tient à ce que le produit de la réaction est soumis trop longtemps à l'action de la chaleur lors de l'élimination du toluène. Pour obtenir le Benzofulvanol à l'état pur, il est nécessaire d'opérer de la

⁽¹⁾ GRIGNARD et TISSIER, *C. R.*, 1902, t. 134, p. 107.

⁽²⁾ G. DUPONT, *C. R.*, 1909, t. 148, p. 1522.

façon suivante : lorsque le magnésien est précipité pulvérulent, on siphonne le toluène, lave le magnésien une ou deux fois à l'éther anhydre, et on le met finalement en suspension dans l'éther anhydre. On introduit alors la quantité théorique de trioxyméthylène bien sec et on chauffe à 50° pendant cinq heures environ, en agitant constamment. — Pour réaliser cette agitation et ce chauffage, j'ai utilisé, avec les plus grands avantages, le dispositif imaginé



par M. Grignard ⁽¹⁾ : on place, comme il est indiqué sur la figure, le ballon sur l'agitateur ; le tube à brome (qui peut, dans cette expérience particulière, être supprimé) est relié, ainsi que le réfrigérant, à un générateur d'hydrogène. Sur le parcours du caoutchouc, on place une soupape à mercure afin d'éviter les contre-pressions. Enfin, le chauffage est effectué au moyen d'une ampoule électrique.

Lorsque la réaction est près d'être terminée, le trioxyméthylène a sensiblement disparu et se trouve remplacé par un précipité beaucoup plus ténu, qui ne tarde pas à se dissoudre lui-même. Le produit est versé sur un mélange de glace, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque (Klages) qui dissout la magnésie. La solution éthérée, incolore, est lavée plusieurs fois à l'eau distillée, et

(¹) *Bul. Soc. Chim.*, 1913, p. 952.

séchée sur sulfate de soude anhydre. L'éther est ensuite distillé sans que la température du bain-marie dépasse 50°. Le résidu est enfin rectifié dans un bon vide. Il passe intégralement entre 134 et 135° sous 10^{mm} et constitue un liquide visqueux, à odeur de rose, parfaitement incolore. Le rendement en produit pur est de 70 %; mais, si l'on tient compte des résines qui se forment lors de la rectification et qui sont fort probablement de l'alcool polymérisé, le rendement atteint 85 %.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}.2808 ; CO₂ = 0^{gr}.8454 ; H₂O = 0^{gr}.1669.

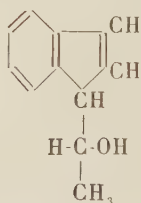
	Calculé pour C ₁₀ H ₁₀ O	Trouvé
C %.....	82,2	82,1
H %.....	6,8	6,7

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr} .5148	Poids moléculaire	
Dissolvant 26 ^{gr} .859	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°63	146	149

Par conservation prolongée, cet alcool devient de plus en plus visqueux, signe d'une polymérisation probable. De plus, il se colore fortement en jaune, indice de déshydratation. Il fixe deux atomes de brome en solution chloroformique, mais je n'ai pu isoler le dibromure à l'état de pureté.

Méthylbenzofulvanol



L'aldéhyde éthylique a été dilué de deux volumes d'éther

et introduit goutte à goutte dans le magnésien mis en agitation. Il est nécessaire de régler l'arrivée d'aldéhyde de telle façon que la température du ballon varie très peu et ne dépasse pas 15° . Le produit de la réaction est un solide très ténu, légèrement coloré en rose. Il a été traité exactement comme l'homologue inférieur. Le méthylbenzofulvanol bout sans décomposition à $133-134^{\circ}$ sous $12^{\text{ mm}}$ et à $145-146^{\circ}$ sous $19^{\text{ mm}}$. C'est un liquide parfaitement incolore, très réfringent, à odeur fade, qui ne tarde pas à cristalliser. Recristallisé dans la ligroïne (40-60), il fond à 59° .

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2111 ; CO_2 = 0 gr. 6358 ; H_2O = 0 gr. 1540

	Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	Trouvé
C %.....	82,5	82,14
H %.....	7,5	8,0

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 gr. 8650	Poids moléculaire	
Dissolvant 21 gr. 3665	Calculé	Trouvé
Abaissement $1^{\circ}16$	160	171

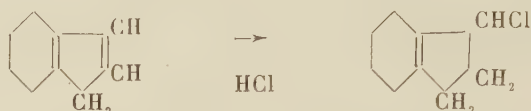
Le rendement est de 71 % ; mais, lors de la rectification, on résinifie environ 5 % de produit.

Mis en solution étherée anhydre et saturé à 0° par un courant de gaz chlorhydrique sec, il ne fixe pas d'acide chlorhydrique sur la double liaison et n'échange pas son oxydride contre un atome de chlore.

Dans cet essai, comme, du reste, dans les nombreuses autres expériences faites dans ces mêmes conditions et que nous rencontrerons par la suite, je n'ai, en aucun cas, observé l'addition d'hydracide sur la double liaison indénique. Au contraire, Weissgerber et ses collaborateurs (1)

(1) *D. ch. G.*, 1911, p. 1436.

ont montré que l'indène, saturé à froid par l'acide chlorhydrique, additionnait une molécule d'hydracide pour donner l' α -chloroindane :



Il semble donc que ce soit la substitution qui provoque cette différence de réaction de la double liaison.

On pouvait cependant se demander si cette différence ne tient pas à ce que Weissgerber a opéré sur l'indène lui-même, en l'absence de tout dissolvant, tandis que mes essais ont été faits soit en solution étherée, soit en solution toluénique.

Mais un essai fait dans les conditions mêmes dans lesquelles Weissgerber travaillait, avec le Benzofulvanol, ne m'a pas donné de produit d'addition.

Ether formique du Méthylbenzofulvanol

Lorsqu'on chauffe un quart d'heure, au bain-marie, parties égales de méthylbenzofulvanol et d'acide formique pur, il se développe une coloration verte. On verse le produit dans de l'eau glacée, reprend par l'éther, lave l'éther au bicarbonate de soude, et le résidu rectifié passe nettement entre 142 et 143° sous 19 mm. Il se présente comme un liquide incolore, à odeur particulière ; il ne cristallise pas par refroidissement à -20°.

L'analyse montre que l'alcool a été intégralement étherifié.

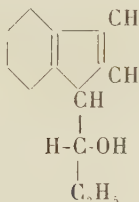
ANALYSE

Substance = 0 gr. 2960 ; CO₂ = 0 gr. 8315 ; H₂O = 9 gr. 1798

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₂ O	Trouvé
C %	76,6	76,6
H %	6,4	6,75

C'est, à ma connaissance, le premier exemple de formation intégrale d'éther formique dans ces conditions. Il ne peut y avoir aucun doute cependant sur la nature du produit. Outre l'analyse, nous avons vérifié que la potasse à 50° le saponifiait pour régénérer d'une part le méthylbenzofulvanol fusible à 59° et pour donner un sel de potasse qui jouit de propriétés réductrices. (Transformation de bichlorure de mercure en calomel.)

Ethylbenzofulvanol



L'action du propanal sur le magnésien de l'indène a été étudiée dans les mêmes conditions que pour le cas précédent. Au fur et à mesure de l'addition de l'aldéhyde propylique, le magnésien disparaît et la liqueur prend une teinte violacée qui vire en tout dernier lieu au rouge-groseille. La liqueur se scinde en deux couches : une inférieure, huileuse, grise ; une supérieure, fluide et colorée en rouge. La teinte rouge me laissait supposer une déshydratation partielle du carbinol ; aussi ai-je traité séparément les deux couches. Le traitement est exactement le même que pour l'homologue inférieur et m'a conduit, pour les deux portions, à un liquide incolore bouillant à 147-148° sous 15 m/m et à 152-153° sous 19 m/m. Le rendement est de 61 % en produit brut et de 56 % en produit pur. L'analyse nous montre que nous avons l'éthylbenzofulvanol non souillé de l'hydrocarbure correspondant :

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 3633 ; CO₂ = 1^{gr.} 1030 ; H₂O = 0^{gr.} 2610

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₄ O	Trouvé
C %.....	82,7	82,76
H %.....	8,0	8,0

CRYOSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 1 ^{gr.} 5485	Poids moléculaire	
Dissolvant 30 ^{gr.} 9440	Calculé	Trouvé
Abaissement 1° 30	174	188

Soumis, comme son homologue inférieur, à l'action de l'acide formique, on constate encore l'éthérification. Mais celle-ci n'est pas intégrale ; étant donnés le voisinage des points d'ébullition de l'alcool et de son éther, ce dernier n'a pu être isolé pur pour l'analyse ; il donne constamment une teneur un peu trop élevée en carbone.

EXEMPLE D'ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 2596 ; CO₂ = 0^{gr.} 7475 ; H₂O = 0^{gr.} 1735

	Calculé pour C ₁₃ H ₁₄ O ₂	Trouvé
C %.....	77,2	78,5
H %.....	6,9	7,4

Et ceci est conforme aux expérimentations antérieures (1), faites sur d'autres carbinols.

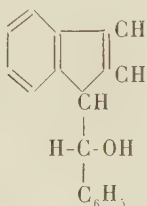
§ II. — Action du Magnésien de l'Indène sur les Aldéhydes aromatiques nucléaires

L'expérimentation a porté sur l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde anisique, le pipéronal, l'aldéhyde salicylique, l'aldéhyde paraoxybenzoïque et le paradiméthylamino-

(1) Voir en particulier GRIGNARD, thèse de doctorat, Lyon 1901.

benzaldéhyde, de façon à étudier l'influence des substituants et de leur position sur la condensation.

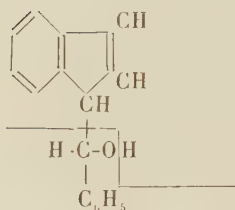
Phénylbenzofulvanol



L'aldéhyde benzoïque, préalablement purifié, dissous dans son volume d'éther, a été introduit goutte à goutte dans le magnésien refroidi à 0°. La liqueur prend une légère teinte rouge et le magnésien disparaît peu à peu.

On hydrolyse sur de la glace et on dissout la magnésie par de l'acide chlorhydrique dilué. La solution éthéro-toluénique est traitée par le bisulfite de soude, lavée au bicarbonate, puis à l'eau, et finalement séchée sur sulfate de soude. L'éther est distillé au bain-marie et la majeure partie du toluène distillé sous un mauvais vide. Le résidu, rectifié, passe à 199-200° sous 10 mm. C'est une huile visqueuse, d'un beau jaune, mais que je n'ai pu amener à cristallisation. Elle réagit nettement sur un magnésien, ce qui indique bien la présence d'un hydroxyle ; cependant l'analyse montre qu'elle renferme une notable proportion d'hydrocarbure.

Ce mélange, que nous démontrerons plus loin être constitué principalement par le Phénylbenzofulvanol prévu, se comporte d'une façon particulière à la distillation. Quoique passant nettement à 199-200° sous 10 ^m/_m, il donne à la rectification des produits de tête constitués par de l'indène et du benzaldéhyde. Le Phénylbenzofulvanol se comporte donc comme un véritable aldol, puisqu'il régénère en partie, à la distillation, ses constituants :



Cette propriété m'a amené à tenter la synthèse de ce carbinol en utilisant la méthode de synthèse des aldols, découverte par M. Grignard (¹). Cette méthode est basée sur le principe suivant : condensation des aldéhydes au sein de l'éther sous l'action d'un agent approprié en solution dans une faible quantité d'eau. Dans ces conditions, la liqueur aqueuse condensante dissout une faible quantité d'aldéhydes, les transforme en aldol, et celui-ci, en présence d'une grande quantité d'éther, s'y diffuse rapidement et échappe ainsi à l'action résinifiante ou déshydratante de l'agent de condensation. L'eau s'empare d'une nouvelle quantité d'aldéhydes, le même phénomène recommence et la réaction devient, par ce mécanisme, progressivement totale. L'agent de condensation préféré est la potasse caustique, en solution aqueuse à 10 %.

Cependant l'indène et le benzaldéhyde ne se condensent pas dans ces conditions, même sous l'influence de potasse très concentrée. Cela tient sans doute à l'insolubilité de l'indène dans l'eau.

Nous avons vu, dans l'Introduction, que Thiele a obtenu les benzofulvènes par condensation de l'indène avec les aldéhydes aromatiques sous l'influence des éthyldates alcalins. J'ai songé à modifier les conditions de l'expérience dans l'espoir de m'arrêter à la phase intermédiaire, qui est précisément le Phénylbenzofulvanol.

(¹) GRIGNARD et REIF, *Bul. Soc. Chim.*, 1907, p. 114.

GRIGNARD et ABELMANN, *Bul. Soc. Chim.*, 1910, p. 638.

Reprenons, pour mémoire, la technique de Thiele et appliquons-la au cas du Phénylbenzofulvène qui est le produit de déshydratation du Phénylbenzofulvanol : 11 gr. 6 d'indène sont dissous dans 200 centimètres cubes d'alcool méthylique ; on ajoute à cette solution 10 gr. 6 de benzaldéhyde et l'on fait tomber peu à peu, dans ce mélange, une solution de 28 grammes de potasse dans 100 centimètres cubes d'alcool méthylique. Au bout de 24 heures, l'hydrocarbure précipite.

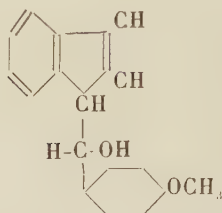
En vue d'obtenir l'alcool secondaire correspondant, transitoirement formé, j'ai modifié et la concentration de la potasse et la nature du liquide de condensation. Mais, même en opérant avec des solutions de potasse très diluées, ou en faisant la condensation en milieu hydroalcoolique, ou bien je n'obtenais aucune condensation, ou bien j'allais encore jusqu'à l'hydrocarbure.

Je n'ai donc pu isoler le Phénylbenzofulvanol à l'état pur pour l'analyse par ces différentes voies. Une expérience faite en prenant toutes les précautions observées dans la condensation des aldéhydes gras avec le magnésien de l'indène, n'a pas été plus heureuse. Et cependant, comme nous le verrons plus tard, l'huile obtenue dans l'opération magnésienne est constituée par 80 % au moins de Phénylbenzofulvanol.

J'ai tenté de transformer cette huile en dérivé cristallisé. Diluée de son volume d'éther anhydre, elle a été soumise à un courant d'acide chlorhydrique sec. Mais, dans ce cas, pas plus que dans les précédents, je n'ai observé de fixation d'acide chlorhydrique sur la double liaison, ni d'échange de l'hydroxyle contre un atome de chlore.

Je n'ai pu réussir également à en préparer une Phényl ou une Naphtyluréthane. L'isocyanate de Phényle ou de Naphtyle sont complètement transformés en diphényl ou dinaphtylurée.

Paraméthoxyphénylbenzofulvanol



L'aldéhyde anisique, très oxydable, a été au préalable purifié. On le dissout dans son volume d'éther anhydre et on l'introduit goutte à goutte dans le magnésien de l'indène refroidi à la température ambiante et agité. Le magnésien se dissout peu à peu et la liqueur s'échauffe légèrement. Vers la fin de la réaction, il se forme un précipité très ténu et le liquide se colore en rouge pâle, le précipité demeurant lui-même parfaitement incolore. L'hydrolyse faite sur de l'eau glacée est calme ; la magnésie est dissoute par de l'acide chlorhydrique dilué. La solution étherée est nettoyée à la manière habituelle ; l'éther est distillé au bain-marie ; le toluène est éliminé sous pression légèrement réduite. Le produit de la réaction cristallise déjà à chaud. On essore et fait recristalliser dans l'éther. Le carbinol se dépose sous forme de petits prismes parfaitement incolores et fusibles à 124° . Le rendement est de 75 %.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 2985 ; CO₂ = 0^{gr.} 8821 ; H₂O = 0^{gr.} 1745

	Calculé pour C ₁₇ H ₁₆ O ₂	Trouvé
C %.....	81,0	80,6
H %.....	6,3	6,35

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr.} 3485	Poids moléculaire	
Dissolvant 28 ^{gr.} 742	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°24	232	247

C'est donc bien le Paraméthoxyphénylbenzofulvanol prévu.

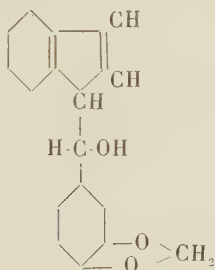
Ce carbinol, par séjour prolongé, prend une teinte jaunâtre due à une déshydratation spontanée.

Traité en solution méthyllique bouillante par un peu d'acide chlorhydrique concentré, il se déshydrate quantitativement.

Alors que l'acide formique provoquait l'éthérification des benzofulvanols à substituants aliphatiques, nous avons observé, dans le cas du Paraméthoxyphénylbenzofulvanol, une déshydratation quantitative sous l'action de ce réactif dès la température de 70°.

Le Paraméthoxyphénylbenzofulvanol fixe deux atomes de brome, mais je n'ai pu isoler le bromure à l'état cristallisé.

Méthylènedioxy-3-4 Phénylbenzofulvanol



La réaction du Pipéronal sur le magnésien de l'indène a été conduite exactement comme dans le cas précédent. Le magnésien, de forme granuleuse, fait alors place à un précipité floconneux également incolore. J'ai obtenu, après le traitement habituel, un produit légèrement jaunâtre, mais parfaitement incolore après deux cristallisations dans un mélange d'éther et de ligroïne. Il fond à 88-89°. Le rendement est de 60 %.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 3103 ; CO_2 = 0 gr. 8686 ; H_2O = 0 gr. 1330

	Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Trouvé
C %.....	76,7	76,35
H %.....	5,2	5,5

CRYOSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 gr. 4340	Poids moléculaire	
Dissolvant 27 gr. 164	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°31	266	264

Le Méthylènedioxy-3-4 Phénylbenzofulvanol se colore peu à peu en jaune. Il fixe deux atomes de brome.

Ether chlorhydrique

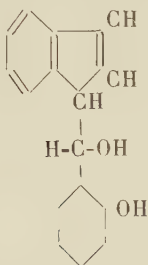
J'en ai préparé l'éther chlorhydrique. Pour ce faire, le carbinol est dissous dans de l'éther anhydre et la solution, refroidie à 0°, est saturée par du gaz chlorhydrique sec. On laisse reposer douze heures, puis on lave à l'eau, au bicarbonate de soude, et sèche sur sulfate de soude. Après filtration, l'éther est éliminé ; le résidu cristallise. Recristallisé dans un mélange d'éther et de ligroïne, il se présente sous forme de petites tables parfaitement incolores, fusibles à 114-115°.

DOSAGE DE Cl : Substance = 0 gr. 3435 ; Ag Cl = 0 gr. 1785

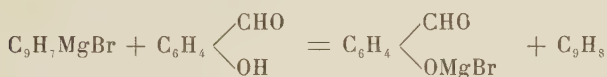
	Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$	Trouvé
Cl %.....	12,5	12,8

C'est bien l'éther chlorhydrique du Méthylènedioxyphénylbenzofulvanol puisque, traité en solution étherée par l'oxyde d'argent humide, à chaud, il donne l'alcool générateur.

Orthohydroxyphénylbenzofulvanol



Une demi-molécule d'aldéhyde salicylique, diluée de son volume d'éther, a été introduite goutte à goutte dans une molécule de magnésien indénique refroidi à la température du laboratoire. Il est nécessaire d'agiter constamment pendant l'introduction de l'aldéhyde et d'éviter toute élévation de température. Dans une première phase, il se forme un précipité jaune-rougeâtre dû à l'action de l'atome d'hydrogène de l'oxydrique phénolique sur le magnésien :



Puis ce précipité se redissout et la liqueur prend une teinte jaune-verdâtre. Lorsque l'aldéhyde est complètement introduit, on continue l'agitation pendant une heure encore pour faire disparaître le précipité attaché aux parois. On traite le produit de la réaction par l'eau glacée ; on dissout la magnésie par de l'acide chlorhydrique dilué. La solution étherée est ensuite épuisée par une solution de soude à 10 % ; les produits neutres restent de ce fait en solution étherée.

La solution sodique est filtrée et le produit de condensation mis en liberté par de l'acide chlorhydrique. On reprend par l'éther, lave au bicarbonate de soude, puis à l'eau, sèche sur sulfate de soude. On obtient, après avoir éliminé

l'éther, une huile rougeâtre qui ne tarde pas à se concrétiser. Les cristaux, purifiés par recristallisation dans le benzène bouillant, se présentent sous forme d'agglomérats incolores à l'état pur, mais se colorant facilement en jaune pâle. Ils fondent à 128°. Rendement : 62 %.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 2835 ; CO₂ = 0^{gr.} 8372 ; H₂O = 0^{gr.} 1537

	Calculé pour C ₁₁ H ₁₁ O ₂	Trouvé
C %.....	80,7	80,54
H %.....	5,9	6,0

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr.} 4380	Poids moléculaire	
Dissolvant 27 ^{gr.} 126	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°34	238	243

C'est donc bien l'alcool-phénol prévu. Il fixe le brome.

Traité en solution méthylique bouillante par de l'acide chlorhydrique aqueux, il se résinifie. La résinification a déjà lieu par l'action du gaz chlorhydrique sec sur le carbinol mis en solution étherée refroidie à 0°.

L'acide formique provoque également la résinification.

**Action du Parahydroxybenzaldéhyde
sur le Magnésien de l'Indène**

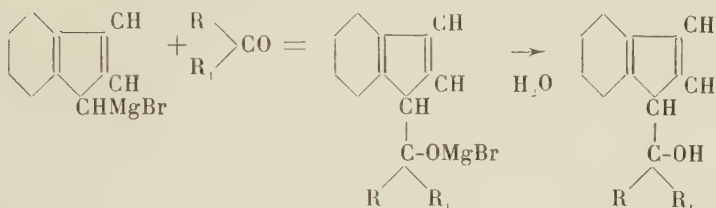
Je n'ai pu isoler le benzofulvanol secondaire, malgré tous les soins apportés dans l'opération. Ce carbinol se déshydrate; aussi étudierai-je cette réaction dans la troisième partie de mon travail.

**Action du Paradiméthylaminobenzaldéhyde
sur le Magnésien de l'Indène**

Dans ce cas encore, je n'ai pu isoler l'alcool secondaire, mais seulement son produit de déshydratation. Je reporterai donc également l'étude de cette réaction au chapitre qui traite des Benzofulvènes,

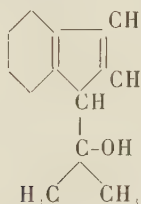
§ III. — Action du Magnésien de l'Indène sur les Cétones

Le mécanisme général de la réaction des cétones sur le magnésien indénique est le suivant :



De sorte que l'on obtient des benzofulvanols tertiaires. J'ai fait réagir des cétones purement aliphatiques : acétone et diéthylcétone ; des cétones mixtes arylaliphatiques : acétophénone et éthylphénylcétone ; des cétones diarylées : benzophénone et fluorénone ; enfin j'ai étudié l'action de la tétraméthyl-diaminobenzophénone, ou cétone de Michler.

Diméthylbenzofulvanol



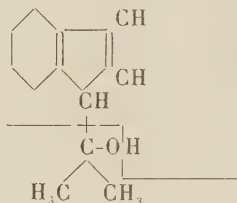
Dans une première expérience, j'ai fait réagir l'acétone ordinaire, préalablement séchée sur chlorure de calcium neutre, puis distillée, sur le magnésien indénique, préparé selon la technique exposée à la *page 20*, et refroidi à 0°.

Le précipité grenu du magnésien est remplacé par un dépôt floconneux couleur d'ardoise.

On verse le produit de la réaction sur de l'eau glacée ; la

magnésie est dissoute par l'acide chlorhydrique étendu : la solution étherée est lavée au bicarbonate de soude, puis à l'eau et séchée sur sulfate de soude anhydre. Après filtration, on distille l'éther au bain-marie, puis le toluène dans un mauvais vide (environ $12^{\circ}/^m$ de mercure).

Le résidu constitue une huile jaune, visqueuse, incristallisable. Soumis à la distillation dans le vide, il abandonne tout d'abord un peu d'indène, puis le thermomètre monte rapidement pour se fixer à $124-126^{\circ}$, sous $8^m/m$. Le rendement en produit distillé est de 80% calculé en diméthylbenzofulvanol. Mais la couleur jaune intense du produit laisse entrevoir une déshydratation partielle, corroborée par l'analyse. De plus, ce produit, redistillé dans le vide, donne comme produits de tête un peu d'acétone et d'indène, c'est-à-dire que le diméthylbenzofulvanol se comporte encore comme un aldol et régénère partiellement ses constituants lors de la distillation :



La déshydratation pouvant être attribuée soit à l'action de l'acide chlorhydrique lors du traitement, soit à l'action prolongée de la chaleur lors de l'élimination du toluène, bien que cette distillation ait été faite sous pression réduite, j'ai supprimé ces deux causes en opérant comme pour la condensation des aldéhydes gras avec le magnésien indénique (*page 41*), c'est-à-dire qu'une fois le magnésien précipité pulvérulent, j'ai siphonné le toluène et l'ai remplacé par de l'éther anhydre.

Le produit de copulation se présente sous forme d'un précipité légèrement ardoisé et très floconneux. A la fin de

l'introduction de l'acétone, on a une masse visqueuse, difficile à agiter. Aussi est-il bon de laisser deux heures encore à la machine à agiter pour terminer la réaction. La magnésie est dissoute par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque, la solution étherée lavée à trois reprises à l'eau distillée et séchée sur sulfate de soude. On élimine ensuite l'éther en veillant à ce que la température du bain-marie ne dépasse pas 50°. Il reste alors un liquide fluide, parce qu'il retient encore de l'éther. Il possède une très légère teinte jaune. A la distillation, il passe à 124-126°, sous 8^m/m comme le précédent, et à 136-138°, sous 16^m/m ; mais il est alors parfaitement incolore.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}. 2404 ; CO₂ = 0^{gr}. 7280 ; H₂O ; 0^{gr}. 1826.

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₄ O	Trouvé
C %.....	82,7	82,6
H %.....	8,0	8,4

CRYOSCOPIE DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

Substance 0 ^{gr} . 7680	Poids moléculaire	
Dissolvant 26 ^{gr} . 8771	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°65	174	171,5

Nous avons en mains, cette fois, le diméthylbenzofulvanol à l'état pur. Cependant, refroidi à 0°, il ne cristallise pas. Le rendement est de 63 % et la chute, relativement à l'opération précédente (80 %), provient de ce que, lors de l'élimination du toluène, une certaine proportion de magnésien indénique est éliminée soit à l'état dissous, et c'est de beaucoup la plus grosse perte (10 à 15 %), soit comme précipité entraîné dans les lavages à l'éther.

Il est nécessaire, pour la distillation de cet alcool, d'opérer sur des quantités au plus égales à 40 grammes. La résine formée augmente notablement avec des proportions plus fortes. Pour 30 grammes, cette quantité de résine est

de 2 à 3 %, tandis que pour 100 grammes elle peut atteindre 15 à 20 %.

Un procédé commode pour la caractérisation des alcools consiste à les transformer en phényl ou naphtyluréthanes. Mais ce procédé ne m'a conduit, avec les benzofulvanols, qu'à leur déshydratation. L'isocyanate de phényle et même l'isocyanate de naphtyle se transforment en diphényl ou dinaphtylurée.

L'acide formique cristallisable déshydrate l'alcool à 70°.

En vue d'obtenir l'éther chlorhydrique du Diméthylbenzofulvanol, j'ai essayé la méthode signalée par Norris ⁽¹⁾ et qui consiste à distiller l'alcool, avec la solution aqueuse, à point d'ébullition fixe, d'un acide halogéné. Cet auteur a réussi à préparer ainsi, dans de très bonnes conditions, les dérivés halogénés des différents alcools saturés. Ce procédé, le meilleur sans doute qui soit connu actuellement, est employé depuis longtemps dans le laboratoire de M. Grignard, et a été appliqué en particulier aux alcools éthyléniques par MM. Abelman ⁽²⁾ et Bjelouss ⁽³⁾. Mais la méthode, dans le cas des benzofulvanols, donne, sans exception, non pas le chlorure, mais l'hydrocarbure correspondant à l'alcool employé. Aussi, dans ce cas, n'ai-je obtenu que le diméthylbenzofulvène, à côté d'un peu du produit chloré cherché. Le chlorure se montre donc peu stable : il se déchlorhydrate déjà presque entièrement au moment même de sa formation.

Une expérience a été faite, sans plus de succès d'ailleurs, en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique.

J'ai tenté d'opérer l'éthérification à plus basse tempé-

(¹) NORRIS, *Am. Chem. Journ.*, 1907, t. 38, p. 627.

(²) ABELMANN, thèse de Lyon, 1910.

(³) BJÉLOUSS, thèse de Nancy, 1912,

rature. L'alcool et l'acide bouillant à point fixe ont été chauffés seulement à 60°; mais, dans ces conditions, l'alcool reste inaltéré.

Etant donné cette série d'échecs, j'ai encore essayé la saturation du diméthylbenzofulvanol en solution étherée par un courant d'acide chlorhydrique sec. Disons tout de suite que je n'ai pas obtenu l'éther chlorhydrique du Diméthylbenzofulvanol; mais cette expérience m'a conduit à un isomère de l'alcool mis en œuvre, isomère dont l'existence a remis en question la constitution des dérivés α et γ substitués de l'Indène.

Le diméthylbenzofulvanol est dissous dans deux fois son volume d'éther anhydre, et la solution, refroidie à 0°, est saturée par du gaz chlorhydrique sec. J'ai abandonné la réaction à elle-même pendant douze heures. Le produit a été lavé à l'eau, au bicarbonate de soude, et séché sur sulfate de soude. Après élimination de l'éther, j'obtiens une huile qui réagit nettement sur un organomagnésien, qui contient extrêmement peu de chlore et qui fixe avidement le brome. Toutes ces réactions indiquent que l'oxydrile n'a pas été touché et que la double liaison est elle-même intacte.

Afin d'éliminer le peu de produit chloré formé, on traite l'huile par son poids de pyridine au bain-marie, on verse sur de la glace arrosée d'acide sulfurique, on épuise à l'éther, on lave au bicarbonate de soude et on distille l'éther après avoir séché et filtré.

Le résidu cristallise en majeure partie et ne laisse qu'une très faible proportion d'huile constituée vraisemblablement par des produits de polymérisation. Les cristaux, dissous dans un mélange d'éther et de ligroïne, se déposent à nouveau sous forme de petits prismes parfaitement incolores, fusibles à 82°.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 2339 ; CO₂ = 0^{gr.} 7130 ; H₂O = 0^{gr.} 1785

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₄ O	Trouvé
C %.....	82,7	83,1
H %.....	8,0	8,4

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr.} 7427	Poids moléculaire	
Dissolvant 20 ^{gr.} 693	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°97	174	181

C'est donc un isomère du Diméthylbenzofulvanol primitif. Il n'amorce pas la cristallisation du Diméthylbenzofulvanol liquide, même si celui-ci est recueilli dans un intervalle de un degré à la distillation, et même s'il est refroidi à -20° . A la température du laboratoire, un cristal de l'isomère solide se dissout au bout d'un certain temps dans le Diméthylbenzofulvanol liquide.

Pour tenter la différenciation des deux composés, j'ai tout d'abord eu recours à des procédés physiques. J'ai pris la densité, en solution benzénique, des deux produits, solide et liquide, puis leur réfraction moléculaire.

RÉFRACTION DU DIMÉTHYLBENZOFULVANOL LIQUIDE
EN SOLUTION BENZÉNIQUE

$$d_4^{25} = 0,88774 \text{ pour la solution.}$$

$$d_4^{25} = 0,87292 \text{ pour le benzène.}$$

La réfraction spécifique a été calculée en appliquant la formule de Lorentz-Lorenz, et, pour calculer la Réfraction spécifique du corps, on applique la règle des mélanges.

(1) $100 \mathcal{N} \text{ solution} = p \mathcal{N} \text{ substance} + (100-p) \mathcal{N} \text{ dissolvant,}$
p étant le poids de substance contenu dans 100 grammes de solution. $p = 10.207$. $\mathcal{N}$ désignant la réfraction spécifique de la solution, de la substance ou du dissolvant.

L'indice de la solution, à la température de 25°, est pour la raie D du sodium :

$$n_D^{25} = 1,50343$$

d'où :

$$\mathcal{N}_{\text{solution}} = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = 0,33340$$

L'indice du benzène, à 25°, et pour la raie D du sodium, était :

$$n_D^{25} = 1,49769$$

d'où :

$$\mathcal{N}_{\text{dissolvant}} = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = 0,33562$$

On tire de la formule (I) en remplaçant les lettres par leurs valeurs numériques :

$$\mathcal{N}_{\text{substance}} = 0,31390$$

et la Réfraction moléculaire est, par suite :

$$\mathcal{N}_{\text{substance}} \times M = \mathcal{M}$$

$$0,31390 \times 174 = 54,62$$

$$\text{Calculé pour } C_{12}H_{14}O \quad \mathcal{M} = 52,873$$

RÉFRACTION DU DIMÉTHYLBENZOFULVANOL SOLIDE EN SOLUTION BENZÉNIQUE

$$d_4^{25} = 0,88846 \text{ pour la solution}$$

$$d_4^{25} = 0,87292 \text{ pour le benzène}$$

$$p = 10,412$$

$$n_D^{25} = 1,50343 \text{ pour la solution}$$

d'où :

$$\mathcal{N}_{\text{solution}} = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = 0,33313$$

et nous avons, pour le benzène ;

$$\mathcal{N}_{\text{dissolvant}} = 0,33562$$

En portant ces valeurs, dans la formule (I) on tire :

$$\mathcal{N}_{\text{substance}} = 0,31175$$

d'où ;

$$\mathcal{M} = 0,31175 \times 174 = 54,244$$

Les densités de nos deux diméthylbenzofulvanols liquide et solide, en solution benzénique, ne diffèrent que de sept unités de la quatrième décimale et leurs réfractions moléculaires sont sensiblement concordantes (0.38) ⁽¹⁾.

Elles présentent une exaltation de plus d'une unité sur la réfraction moléculaire théorique. Cette exaltation est, comme l'a montré Brühl ⁽²⁾, un phénomène constant pour les corps possédant un système de doubles liaisons conjuguées. J'ai cependant voulu montrer que le Diméthylbenzofulvanol liquide donnait lui-même une exaltation du même ordre et vérifier, par ce fait, que le benzène ne modifiait pas les constantes physiques du corps.

RÉFRACTION MOLÉCULAIRE DU DIMÉTHYLBENZOFULVANOL LIQUIDE

$$d_4^{25} = 1.0462 \quad n_D^{25} = 1,56339$$

D'où :

$$\mathcal{M} = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 54,05$$

Il semble, par conséquent, que le benzène provoque une très légère exaltation.

Cette étude des densités et des réfractions moléculaires ne permet pas de différencier les Diméthylbenzofulvanols liquide et solide. Elle conduit à envisager l'hypothèse que les deux corps, en solution benzénique, constituent un

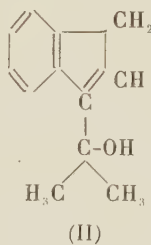
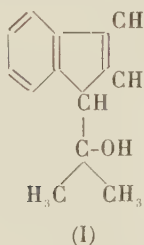
⁽¹⁾ Les expérimentateurs très habitués à ce genre d'opérations obtiennent un écart moyen de 0,3.

⁽²⁾ *D. Ch. G.*, 1907, p. 900.

équilibre par suite de la tautomérisation partielle d'une forme dans l'autre.

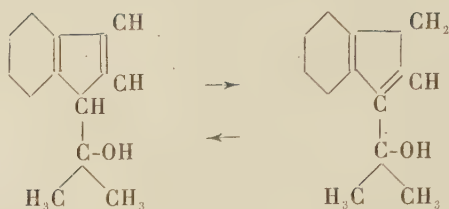
Mais le fait de la dissolution du Diméthylbenzofulvanol solide dans le liquide amène à concevoir le liquide comme entité différente du solide, ou pour le moins comme un équilibre entre le liquide et le solide, et, dans ce mélange, le liquide ne serait pas saturé de solide. Il semble que la dissolution d'un cristal dans le liquide élimine l'hypothèse que le liquide ne serait que la même forme que le solide, mais difficile à faire cristalliser quoique, dans cet ordre d'idées, nous ayons l'exemple typique de l'oxalate de magnésium, qui, très peu soluble, met trois semaines à cristalliser de ses solutions (1), même quand on l'amorce.

Cette identité des réfractions moléculaires s'explique très bien, si l'on considère les Diméthylbenzofulvanols comme deux indènes α et γ substitués. Le Diméthylbenzofulvanol liquide, préparé à basse température et obtenu directement, serait un dérivé α -indénique (Formule I) ; le Diméthylbenzofulvanol solide, soumis à l'action successive de l'acide chlorhydrique, puis de la pyridine, serait isomérisé par ces réactifs et deviendrait un dérivé γ -indénique (Formule II) par suite du déplacement de la double liaison.



S'il en est ainsi, la théorie de l'oscillation de la double liaison indénique de Thiele, qui consiste à admettre que dérivés α -indéniques et dérivés γ ne font qu'un :

(1) KOHLRAUSCH, *Phys. Chemie*, 1908, t. 64, p. 164.



par suite de l'oscillation continue de la double liaison, serait en défaut.

Afin de vérifier cette hypothèse, j'ai soumis les Diméthylbenzofulvanols liquide et solide à l'oxydation par le permanganate de potassium dans des conditions aussi identiques que possible.

Oxydation du Diméthylbenzofulvanol liquide ou α

17 gr. 4 de Diméthylbenzofulvanol liquide (1 mol.) sont introduits goutte à goutte, en évitant tout échauffement, dans une solution refroidie à 0° de 63 grammes de permanganate (6 atomes d'O) dissous dans 1.000 à 1.300 cc d'eau.

Le permanganate est le plus souvent décoloré : il arrive cependant quelquefois qu'il n'est pas complètement réduit. Dans ce cas, je le décolore par du gaz sulfureux.

Pour éviter que la liqueur devienne alcaline, j'ai, dans les premières oxydations, fait passer un courant de gaz carbonique ; mais, par la suite, je n'ai plus pris cette précaution, les résultats étant les mêmes. L'essentiel est d'opérer à basse température.

L'oxydation terminée, on essore le bioxyde de manganèse et on le lave à plusieurs reprises à l'eau chaude. On épuise les eaux à l'éther, mais on n'y trouve rien ⁽¹⁾. On

(1) A condition que l'on effectue bien l'oxydation à 0°. Si on laisse la température monter, on trouve un peu d'un composé bouillant à 172-175° sous 12 mm et fusible à 69° après recristallisation dans la ligroïne. L'analyse lui assigne la composition d'un hydrocarbure : C % 93,03, H % 6,96. Mais j'ai eu trop peu de ce carbure entre les mains, de sorte que sa constitution reste en suspens.

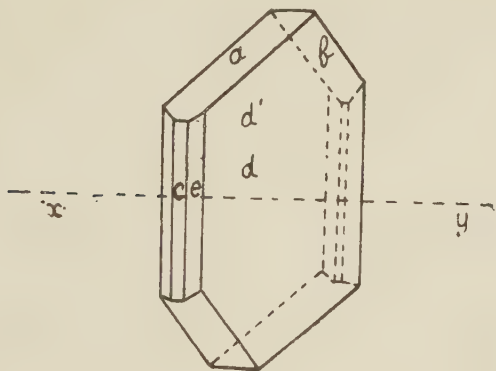
acidifie les eaux par de l'acide chlorhydrique dilué et épuise à nouveau à l'éther. Les épuisements doivent être nombreux, l'acide formé étant peu soluble.

On distille l'éther et on obtient une substance incolore, fusible à 225° environ en se décomposant. Elle cristallise en jolis prismes dans l'alcool aqueux.

M. Minguin, professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, a bien voulu déterminer ces cristaux :

« Ce composé se présente sous forme de tablettes hexagonales. Les faces sont peu nettes et striées ; elles n'ont permis que des mesures d'angles approximatives qui, le cas échéant, permettront cependant de caractériser ce produit.

« Il semble appartenir au système monoclinique, le plan de symétrie étant x, y :



Angle $ab = 83^{\circ}30'$

$bc = 138^{\circ}30'$

$ad = 85^{\circ}$

$ad' = 95^{\circ}$

$bd = 95^{\circ}$

$bd' = 85^{\circ}$

« Dans la zone perpendiculaire au plan de symétrie, on relève les angles :

$$de = 143^{\circ}$$

$$ec = 123^{\circ}$$

« Les faces *d* et *d'* sont bien développées. »

L'analyse a donné :

$$\text{Substance} = 0^{\text{gr}}.1864; \text{CO}_2 = 0^{\text{gr}}.4461; \text{H}_2\text{O} = 0^{\text{gr}}.0964$$

d'où :

$$\text{C } \% \dots\dots\dots 65,27$$

$$\text{H } \% \dots\dots\dots 5,74$$

Le calcul conduit à la formule brute $\text{C}_3\text{H}_{3,1}\text{O}$. Si, dans l'oxydation, la condensation en carbone n'a pas été diminuée, la formule vraie sera : $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Calculé

$$\text{C } \% \dots\dots\dots 65,5 \quad \text{H } \% \dots\dots\dots 5,44$$

Le poids moléculaire n'a pu être déterminé directement, à cause de la faible solubilité du corps ; mais il se déduit de ses réactions, comme nous le verrons.

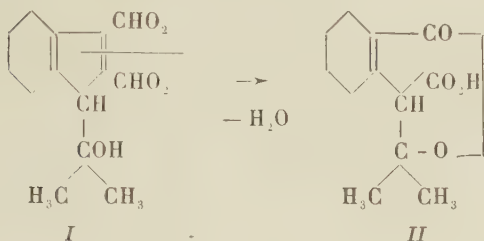
L'acidité du composé a donné :

I $\frac{\text{NaOH}}{\text{acide}} = 0,180$	II $\frac{\text{NaOH}}{\text{acide}} = 0,185$
$\backslash \text{ Moyenne } 0,1825$	

Le calcul, dans l'hypothèse d'un seul groupe carboxyle dans le corps $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$, donne :

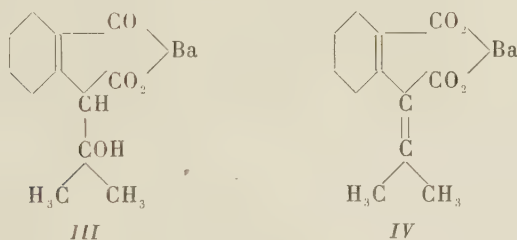
$$\frac{\text{NaOH}}{\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4} = 0,182$$

Notre produit ne contient donc qu'un groupe acide. J'ai alors envisagé, pour sa constitution, la formule suivante (II) :



c'est-à-dire que le diméthylbenzofulvanol liquide, considéré comme dérivé α -indénique, sous l'action de l'oxydant, se serait coupé à la double liaison indénique pour donner un diacide, et le groupe carboxyle situé en position 5 vis-à-vis de l'hydroxyle se serait condensé avec celui-ci pour donner une lactone.

On pouvait alors espérer, en traitant cet acide-lactone par la baryte à l'ébullition, obtenir, soit le diacide-alcool (*Formule III*), soit le diacide éthylénique (*Formule IV*), provenant de sa déshydratation, à l'état, bien entendu, de sel de baryum :



Mais notre acide-lactone, traité par la baryte, conduit à un sel de baryum, qui, après purification, nous donne les nombres suivants à l'analyse :

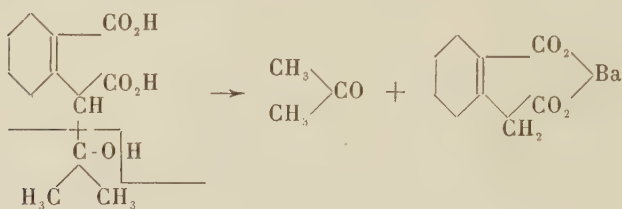
Substance = 0^{gr.} 2745 ; SO₄Ba = 0^{gr.} 2031

Ba %..... 43,55

alors que le corps de formule IV, le plus riche en baryum,

n'exige que 38,59 %. De plus, l'acide de ce sel, mis en liberté, ne fixe pas le brome.

Dans cette action de la baryte, il se passe quelque chose de plus particulier : la lactone s'ouvre effectivement, mais la molécule perd de l'acétone et l'on obtient finalement le sel de baryum de l'acide homophtalique :



Calculé pour C₉H₆O₄Ba

Ba % ... 43,55

Pour mettre en évidence l'acétone, j'ai porté l'acide-lactone à l'ébullition dans l'eau, en présence d'un excès de baryte, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant puissant. Au bout de trois heures, j'ai renversé le réfrigérant et les premières gouttes passées ont une forte odeur d'acétone, donnent la réaction de Legal au nitro-prussiate de soude et donnent de l'iodoforme lorsqu'on les traite par l'iode en solution potassique.

De plus, le sel de baryum a bien les caractères de celui de l'acide homophtalique : il cristallise en feuillets et possède une certaine solubilité dans l'eau.

L'acide mis en liberté du sel de baryum fond à 181° en se décomposant, point indiqué pour l'acide homophtalique ; il est assez soluble dans l'éther d'où il reprécipite en jolis petits cristaux ; chauffé à 200° sur un verre de montre surmonté d'un entonnoir, il donne un produit qui se condense en jolies aiguilles fusibles à 141°, point indiqué pour l'anhydride homophtalique.

Enfin, fondu avec de l'acide homophtalique préparé par oxydation directe de l'indène, l'acide que nous avons entre

les mains n'en abaisse pas le point de fusion, et le mélange des anhydrides, préparés à partir des deux acides, fond à 141°. Nous donnons du reste une analyse de l'acide qui, malgré l'excès indiqué pour l'hydrogène, corrobore tous les caractères de diagnose que nous venons d'indiquer. Cet excès d'hydrogène peut s'expliquer par le peu de substance mis en œuvre: l'erreur relative due à l'hygroscopie de l'oxyde de cuivre est, dans ces conditions, assez importante.

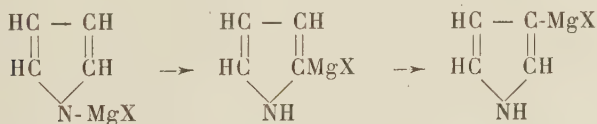
ANALYSE

Substance = 0^{gr}.0885; CO₂ = 0^{gr}.1946; H₂O = 0^{gr}.0408.

	Calculé pour C ₉ H ₈ O ₄	Trouvé
C %.....	60,0	59,97
H %.....	4,4	5,12

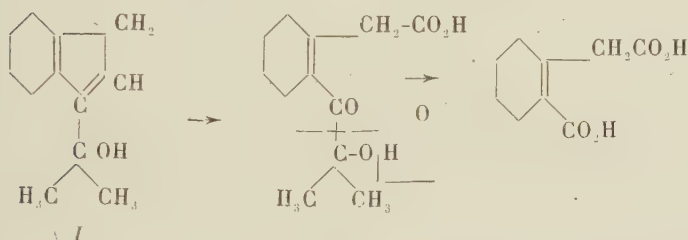
Il résulte de tout ceci que le Diméthylbenzofulvanol liquide se montre être un dérivé α -indénique et ne constitue pas un mélange. Les transformations successives que nous venons d'exposer ne peuvent s'expliquer si l'on suppose pour le diméthylbenzofulvanol liquide la forme de dérivé γ -indénique.

Mais on pouvait encore se demander si les deux diméthylbenzofulvanols ne constituaient pas un autre genre d'isomérisie. Nous avons vu, dans l'Introduction, que le groupement —MgX du magnésien pyrrolique pouvait migrer, sous l'action progressive de la chaleur, de l'atome d'azote au carbone α et du carbone α au carbone β :



Ne peut-il y avoir migration de ce genre lors de la préparation du magnésien de l'indène, puisqu'elle s'effectue à 100° ?

refroidi à 0° , donne immédiatement de l'acide homophthalique fusible à 181° , et caractérisé de la même façon que celui obtenu précédemment. En outre, le mélange des anhydrides homophthaliques, provenant, l'un de la déshydratation de cet acide, l'autre de la déshydratation de l'acide homophthalique obtenu par oxydation de l'indène, fond à 141° . La marche de l'oxydation est donc nettement différente pour les deux isomères, et cette obtention immédiate d'acide homophthalique, dans ce dernier cas, s'explique très bien par la formule (I) :



L'oxydation provoque la coupure de la double liaison ; l'acide cétone-alcool obtenu subit l'action de l'oxydant, et on aboutit à l'acide homophthalique.

De toute l'expérimentation qui précède, il nous paraît bien établi que l'existence de deux diméthylbenzofulvanols isomères, l'un étant un dérivé α , l'autre un dérivé γ -indénique, ne peut faire aucun doute et, par conséquent, nous devons renoncer à la théorie de l'oscillation de la double liaison indénique de Thiele.

Cependant, un fait semble militer en faveur de cette théorie : condensons 8 gr. 7 de Diméthylbenzofulvanol liquide ou solide dissous dans 50^{cc} d'alcool méthylique, avec 5 gr. 3 de benzaldéhyde, sous l'influence d'une solution alcoolique de sodium à 3%. Nous obtenons, au bout de quelques heures, un même produit d'un beau jaune légèrement orangé, altérable à la lumière, et qui, recristallisé de

l'alcool méthylique, fond à 117-118°. La preuve du mélange donne le même point de fusion.

ANALYSE

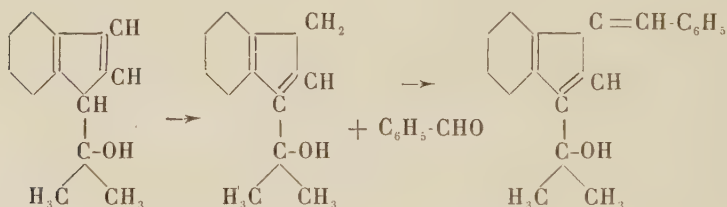
Substance = 0^{gr.} 3415 ; CO₂ = 1^{gr.} 0879 ; H₂O = 0^{gr.} 2039

	Calculé pour C ₁₉ H ₁₈ O	Trouvé
C %.....	87,0	86,9
H %.....	6,9	6,6

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr.} 7110	Poids moléculaire	
Dissolvant 25 ^{gr.} 1875	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°51	262	270

C'est donc que le Diméthylbenzofulvanol α a pris la forme γ et que le CH₂ ainsi formé a réagi sur l'aldéhyde benzoïque :

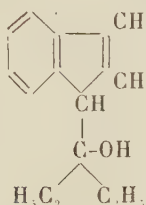


pour donner le γ - (hydroxyisopropyl) phénylbenzofulvène. Sans doute. *Mais cette transformation du dérivé α en dérivé γ est une simple isomérisation sous l'action de la potasse.* En effet, dissolvons le Diméthylbenzofulvanol liquide dans l'alcool méthylique, ajoutons quelques centimètres cubes de potasse méthyl-alcoolique à 28 %, agitons pendant un quart d'heure environ et projetons dans l'eau. Nous obtenons un produit solide qui, recristallisé dans la ligroïne 40-60°, donne des prismes fusibles à 82° identifiés avec le Diméthylbenzofulvanol solide obtenu par action successive de l'acide chlorhydrique, puis de la pyridine.

En résumé, *cette étude des Diméthylbenzofulvanols nous montre qu'il existe deux isomères distincts et que le dérivé α peut être isomérisé en dérivé γ sous l'action de la potasse.*

Nous rencontrerons du reste, par la suite, d'autres exemples de ce genre d'isomérie.

Diéthylbenzofulvanol



L'action de la diéthylcétone a été réalisée absolument dans les mêmes conditions que pour l'acétone ordinaire et présente les mêmes particularités.

Le carbinol formé est encore plus sensible à l'action de la chaleur que l'homologue inférieur.

J'ai pu, cependant, en opérant la distillation sur 10 grammes au plus, obtenir l'alcool sensiblement exempt d'hydrocarbure, comme le montre l'analyse :

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2532 ; CO_2 = 0 gr. 7828 ; H_2O = 0 gr. 2161.

	Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$	Trouvé
C %.....	83,2	83,6
H %.....	8,9	9,4

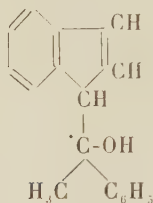
CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 1 gr. 3206	Poids moléculaire	
Dissolvant 28 gr. 0924	Calculé	Trouvé
Abaissement 1°20	202	192

La quantité de résines formées lors de la rectification est insignifiante. Le diéthylbenzofulvanol formé constitue

un liquide visqueux, à peine teinté de jaune légèrement verdâtre; il bout à 154-156°, sous 14 ^m/_m.

Méthylphénylbenzofulvanol



On a fait réagir l'acétophénone comme les cétones grasses; mais, malgré toutes les précautions prises, je n'ai pu amener à cristallisation le produit de la réaction qui constitue une huile épaisse, jaune d'or, bouillant cependant nettement à 187-189°, sous 8 ^m/_m. La couleur de l'huile indique clairement déjà que le carbinol s'est partiellement déshydraté. Le produit renferme certainement du carbinol cherché, puisqu'il donne une réaction très nette avec un organomagnésien.

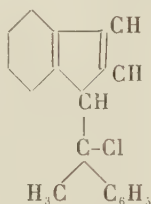
Lors d'une nouvelle rectification, on trouve, comme produits de tête, de l'indène et de l'acétophénone, c'est-à-dire que le méthylphénylbenzofulvanol formé se comporte comme un aldol, phénomène que nous avons déjà observé dans l'étude du diméthylbenzofulvanol et du phénylbenzofulvanol.

De sorte que l'analyse ne nous donne pas, pour ce carbinol, de résultats satisfaisants. Les causes en sont multiples: par suite de la non-cristallisation de l'alcool, on ne peut séparer l'hydrocarbure de déshydratation qui le souille, pas plus que l'indène provenant du dédoublement.

Mais j'ai pu caractériser ce carbinol par son éther chlorhydrique qui, lui, est un produit bien cristallisé.

Ether chlorhydrique

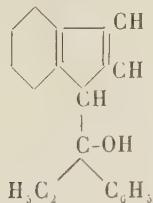
10 grammes d'alcool sont mis en solution dans l'éther anhydre, et la liqueur est saturée à 0° par un courant d'acide chlorhydrique bien sec. Par simple évaporation de l'éther, le chlorure cristallise immédiatement en fines aiguilles, fusibles à 104-105°. Le chlorure du méthylphénylbenzofulvanol est parfaitement incolore. Cependant, à la longue, il se teinte en jaune. Il répond vraisemblablement à la formule :

**ANALYSE**

Substance = 0 gr. 3331 ; AgCl = 0 gr. 2011

	Calculé pour $C_{17}H_{15}Cl$	Trouvé
Cl %.....	13,9	14,08

J'ai tenté de préparer la phényl ou la naphtyluréthane du méthylphénylbenzofulvanol ; mais, comme dans les cas précédents, je n'ai obtenu que de la diphényl ou de la dinaphtylurée.

Ethylphénylbenzofulvanol

La technique est la même que pour l'homologue infé-

rier. Au fur et à mesure de l'introduction de l'éthylphénylcétone dans le magnésien de l'indène, celui-ci se dissout et l'on obtient, en fin d'opération, une liqueur parfaitement limpide, mais légèrement verdâtre.

Le produit de la réaction a été traité au chlorhydrate d'ammoniaque et à l'ammoniaque et purifié à la manière habituelle. Après avoir distillé l'éther, sans que la température du bain dépasse 50°, on obtient une huile légèrement jaune. On la chauffe, dans un vide de 12 mm, à 80°, pour éliminer l'indène qui n'est pas entré en réaction. Le résidu, visqueux, est dilué de son volume de ligroïne et refroidi à -20°. Il cristallise. Les cristaux sont repris à l'ébullition par de la ligroïne 40-60°. On recueille au refroidissement des prismes parfaitement incolores, fusibles à 64-65°. Le rendement est de 63 %.

ANALYSE

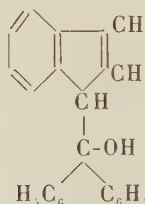
Substance = 0 gr. 2824; CO₂ = 0 gr. 8915; H₂O = 0 gr. 1950.

	Calculé pour C ₁₈ H ₁₈ O	Trouvé
C %.....	86,4	86,1
H %.....	7,2	7,6

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 gr. 5137;	Poids moléculaire	
Dissolvant 23 gr. 6665	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°44	250	242

Diphénylbenzofulvanol



La benzophénone, dissoute dans son volume d'éther

anhydre, est introduite dans le magnésien refroidi à 0°. Lorsque toute la cétone est introduite, on chauffe pendant deux heures au bain-marie, pour terminer la réaction. Le produit est hydrolysé, la magnésie dissoute par l'acide chlorhydrique dilué, et la solution étherée lavée au bicarbonate de soude, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de soude anhydre. Après élimination de l'éther et de la majeure partie du toluène, on obtient une huile jaune-rougeâtre qui ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux, essorés, sont dissous dans un mélange d'éther et de ligroïne; ils précipitent en jolies tables rectangulaires, incolores, fusibles à 131-132°. Le rendement est de 82 %.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}. 3121; CO₂ = 1^{gr}. 0130; H₂O = 0^{gr}. 1755

	Calculé pour C ₂₂ H ₁₈ O	Trouvé
C°.....	88,6	88,5
H°.....	6,0	6,25

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 1 ^{gr} . 3157	Poids moléculaire	
Dissolvant 26 ^{gr} . 789	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°86	298	280

Essais d'Acétylation du Diphenylbenzofulvanol

1° L'alcool, traité au bain-marie par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, reste inaltéré;

2° La même opération faite à 150° donne principalement des résines, très probablement par polymérisation du produit de déshydratation de l'alcool, et l'on retrouve un peu de carbinol inaltéré;

3° L'alcool, dissous dans la pyridine, a été soumis à l'action du chlorure d'acétyle. J'obtiens une résinification partielle et je retrouve un peu d'alcool. Même en appli-

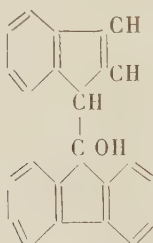
quant la technique de Freundler ⁽¹⁾, qui, dans bien des cas, a donné de meilleurs résultats, et qui consiste à introduire l'alcool dans un mélange de pyridine et de chlorure d'acétyle, je n'ai abouti qu'à un échec;

4° J'ai transformé, suivant la technique indiquée par Houben ⁽²⁾, l'alcool en dérivé magnésien de la forme R-OMgX et j'ai fait réagir, sur cette combinaison, un excès de chlorure d'acétyle. La réaction n'a pas eu lieu et j'ai régénéré l'alcool.

Le diphenylbenzofulvanol soumis, en solution alcoolique bouillante, à l'action de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, se déshydrate quantitativement pour donner le Diphenylbenzofulvène qui sera étudié plus loin.

Il en est de même lorsque l'on chauffe ce carbinol au bain-marie, pendant cinq minutes, avec son poids d'acide formique anhydre.

Diphénylènebenzofulvanol



La fluorénone a été préparée par la méthode de Graebe ⁽³⁾ qui consiste à oxyder le fluorène par le bichromate de soude en solution acétique.

⁽¹⁾ *Bul. Soc. Chim.*, 1904, p. 616.

⁽²⁾ *D. Ch. G.*, 1906, p. 1736.

⁽³⁾ *Ann. Chem.*, 1894, t. 279, p. 258.

La fluorénone ne réagit qu'à 100°, et mieux à 120°, sur le bromure d'indénylmagnésium. Cette cétone est introduite goutte à goutte, en solution toluénique, dans le magnésien chauffé au bain d'huile. Après avoir traité comme dans le cas précédent, on obtient un produit bien cristallisé, incolore, fusible à 151°. Le rendement en diphénylènebenzofulvanol est sensiblement quantitatif.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 1930 ; CO₂ = 0 gr. 6299 ; H₂O = 0 gr. 0995

	Calculé pour C ₂₂ H ₁₆ O	Trouvé
C %	89,2	89,0
H %	5,4	5,7

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 gr. 5470	Poids moléculaire	
Dissolvant 29 gr. 5889	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°31	296	292

Ether-oxyde méthylique du Diphénylènebenzofulvanol

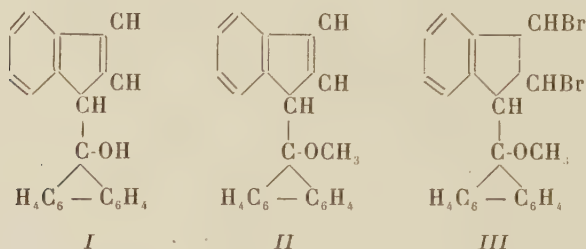
10 grammes de carbinol, dissous dans 300^{cc} d'alcool méthylique, sont traités à chaud par 25^{cc} d'acide chlorhydrique concentré. La liqueur est maintenue environ une heure à l'ébullition. Elle se colore en rouge-cerise, et un produit légèrement jaunâtre précipite. Essoré et recristallisé dans l'alcool méthylique, il se présente en fines aiguilles incolores, fusibles à 116°. Ce composé ne réagit plus sur un organo-magnésien, et l'absence de coloration fait éliminer l'hypothèse de la simple déshydratation de l'alcool. Il ne renferme pas d'halogène. Je l'ai alors considéré comme l'éther-oxyde méthylique du Diphénylènebenzofulvanol (*Form. II*). L'analyse a donné :

Substance = 0 gr. 2543 ; CO₂ = 0 gr. 8274 ; H₂O = 0 gr. 1369

	Calculé pour C ₂₃ H ₁₈ O	Trouvé
C %	89,0	88,7
H %	5,8	5,98

Mais, comme les pourcentages de carbone et d'hydrogène sont très voisins de ceux de l'alcool générateur (C % 89,2, H % 5.4), on pouvait se demander si l'on n'avait pas affaire à un isomère.

Aussi, pour lever ce doute, ai-je préparé le dibromure de l'éther-oxyde méthylique (*Form. III*), dont la teneur en brome diffère de 1,7 % de celle du dibromure du diphénylènebenzofulvanol.



A cet effet, 3 grammes d'éther-oxyde sont dissous dans 40 grammes de chloroforme. J'introduis goutte à goutte 1 gr. 6 de brome dilué de son volume de chloroforme. La réaction est faite à 0°. On concentre dans le vide. Par addition d'un peu d'éther anhydre, le dibromure précipite sous forme de fines aiguilles incolores, fusibles à 149°. Le rendement est quantitatif.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2215 ; AgBr = 0 gr. 1738

	Calculé pour $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{OBr}_2$	Trouvé
Br %	34,0	33,72

L'acide chlorhydrique gazeux et sec ne réagit en aucune façon sur le Diphénylènebenzofulvanol, soit que celui-ci ait été dissous dans l'éther anhydre et saturé à 0°, soit que le carbinol ait été dissous dans le toluène et que la saturation ait été faite à 100°.

L'acide formique, soit à froid, soit à 70°, provoque la formation d'un produit très condensé, fusible au-dessus de 300°, insoluble dans les dissolvants et dont, par suite, je n'ai pu poursuivre l'étude. Il constitue une poudre très ténue, à aspect cristallin douteux, légèrement rougeâtre.

Action de la Cétone de Michler

La tétraméthylldiaminobenzophénone ne réagit qu'à 100° sur le magnésien de l'Indène. Le carbinol transitoirement formé se déshydrate dans ces conditions, et l'on obtient le Benzofulvène correspondant, dont nous réservons l'étude pour la troisième Partie de ce travail.

En résumé, tous les types de Benzofulvanols sont actuellement accessibles, dans de très bonnes conditions, par la méthode magnésienne.

Les Benzofulvanols substitués par des radicaux aliphatiques se déshydratent cependant facilement sous l'action de la chaleur, et il est nécessaire de s'entourer de précautions spéciales lors de leur préparation. Ils se polymérisent aussi assez facilement.

Les Benzofulvanols substitués par des radicaux aromatiques sont plus stables et peuvent être obtenus généralement sans indications spéciales. Ils présentent une tendance moins marquée que les précédents à la polymérisation.

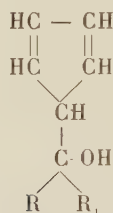
L'acide formique éthérifie les Benzofulvanols substitués par un seul radical aliphatique et déshydrate tous les autres types.

L'acide chlorhydrique, suivant les cas, ou bien déshydrate les Benzofulvanols (et c'est le mode le plus général de réaction), ou bien donne naissance à l'éther chlorhydrique, sans que l'on puisse donner, à ce sujet, de règle précise.

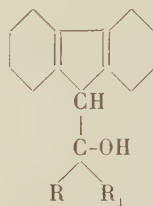
CHAPITRE III

Dibenzofulvanols

Les alcools provenant de l'action des aldéhydes ou des cétones sur le magnésien du fluorène seront des Dibenzofulvanols, puisqu'ils diffèrent des Fulvanols par accolement de deux noyaux benzéniques au cycle pentagonal :

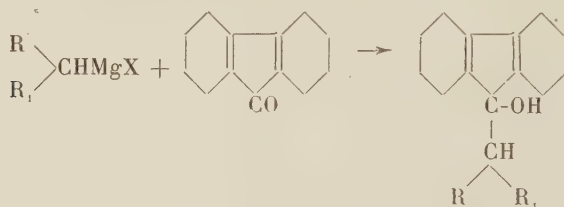


Fulvanol



Dibenzofulvanol

On ne connaît pas encore de Dibenzofulvanols du type précédent, mais on connaît des isomères, obtenus par action des organomagnésiens de Grignard sur la fluorénone :



Lorsque l'on a en vue la préparation du dibenzofulvène provenant de la déshydratation du carbinol, cette dernière méthode est, en général, préférable parce que plus rapide.

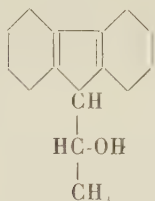
Mais elle ne s'applique pas dans le cas où l'un des radi-

caux R ou R₁ renferme un oxhydrile phénolique libre, puisque les dérivés halogénés des phénols ne donnent généralement pas d'organomagnésien.

Au contraire, l'action du magnésien du fluorène sur les aldéhydes ou les cétones phénoliques doit conduire normalement aux carbinols correspondants.

La condensation du magnésien du Fluorène avec le trioxyméthylène ne nous a pas permis, jusqu'à présent, d'isoler le Dibenzofulvanol lui-même. Dans ce cas, en effet, la réaction, dans les conditions où nous l'avons effectuée, est fort incomplète, et le carbinol, dont nous avons pu cependant déceler la présence par action sur un organomagnésien, n'a pu être isolé à l'état pur. Nous nous proposons, du reste, de revenir sur ce point, dans des recherches ultérieures.

Méthyldibenzofulvanol



L'aldéhyde éthylique, au contraire, réagit avec la plus grande facilité sur le magnésien du fluorène. L'aldéhyde est dilué de son volume d'éther, puis introduit goutte à goutte dans le magnésien, refroidi à 0°. Lorsque l'introduction de l'aldéhyde est terminée, on agite pendant une heure afin de compléter la réaction. Le produit est ensuite versé sur de la glace; la magnésie est dissoute par de l'acide chlorhydrique dilué. La solution xylénique est lavée au bicarbonate de soude, puis à l'eau, et séchée sur sulfate de soude anhydre. Le xylène est éliminé par

tiellement dans un vide de 10 c/m de mercure environ. Le résidu est mis à cristalliser et l'on a soin de faire de nombreux dépôts successifs. L'action d'une parcelle de ces dépôts sur un magnésien indique nettement ceux qui renferment du carbinol. Les fractions intéressantes sont réunies et recristallisées dans la ligroïne 40-60°. On isole ainsi le Méthylidibenzofulvanol sous forme d'un solide incolore quand il est pur, fusible à 102-103°, mais qui prend rapidement une légère teinte jaune.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 2765 ; CO₂ = 0^{gr.} 8720 ; H₂O = 0^{gr.} 1700

	Calculé pour C ₁₅ H ₁₄ O	Trouvé
C %.....	85,7	86,0
H %.....	6,6	6,8

CRYOSCOPIE DANS LE BENZÈNE

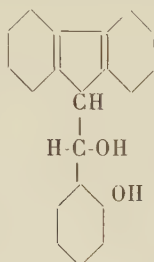
Substance 0 ^{gr.} 3870	Poids moléculaire	
Dissolvant 19 ^{gr.} 238	Calculé	Trouvé
Abaissement 0° 48	210	205

Les dépôts ne réagissant pas sur le magnésien ne fixent également pas le brome. On peut donc conclure que le carbinol ne s'est pas déshydraté, même partiellement, au cours de sa préparation. Il montre ainsi une stabilité plus grande que le Benzofulvanol correspondant qui, pour être isolé à l'état pur, doit être traité avec plus de précautions.

Le Méthylidibenzofulvanol a été obtenu avec un rendement de 50 %, mais il est fort probable qu'en réalité le rendement est meilleur et n'est abaissé que par la difficulté de séparation du carbinol d'avec le fluorène.

Comme exemple de condensation d'aldéhyde phénolique avec le magnésien du fluorène, nous étudierons la réaction de l'aldéhyde salicylique sur ce magnésien :

Orthohydroxyphényldibenzofulvanol



L'aldéhyde est dissous dans son volume de toluène. On l'introduit goutte à goutte dans le magnésien fluorénique maintenu à 80–90°. Dans une première phase, il se forme un précipité bien grenu, jaune-verdâtre, qui ne tarde pas à se dissoudre. La liqueur, complètement limpide à la fin de l'opération, possède une teinte vert-jaunâtre. On traite, après refroidissement, par l'eau glacée, et on dissout la magnésie par l'acide chlorhydrique dilué. La solution éthéroxygénique est épuisée par une solution de soude à 15 % environ. Il se produit, dans le décanteur, un abondant précipité, d'un beau jaune d'or, constitué par le phénate de l'alcool cherché. On essore, lave à l'eau, et on met le précipité en suspension dans l'eau. On ajoute de l'eau chlorhydrique: le précipité change de nature, de jaune qu'il était, il devient parfaitement incolore. Le produit est alors essoré et séché. Très soluble dans le benzène bouillant, il cristallise, par refroidissement, en jolis agglomérats d'aiguilles, fusibles à 147°.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}.2049 ; CO₂ = 0^{gr}.6244 ; H₂O = 0^{gr}.1088.

	Calculé pour C ₂₆ H ₁₆ O ₂	Trouvé
C %	83,3	83,1
H %	5,5	5,9

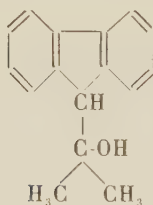
CRYSCOPIE DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

Substance 0 ^{gr} 6504	Poids moléculaire	
Dissolvant 22 ^{gr} 628	Calculé	Trouvé
Abaissment 0°38	288	295

L'orthohydroxyphényldibenzofulvanol, traité en solution alcoolique bouillante par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, ne subit aucune modification. Dissous dans l'éther et saturé à 0°, par un courant de gaz chlorhydrique sec, il se résinifie totalement. L'acide formique anhydre provoque de même la résinification, et cette action est à rapprocher de celle que nous avons observée pour l'orthohydroxyphénylbenzofulvanol.

Le magnésien fluorénique se condense avec les cétones pour donner des carbinols tertiaires. L'expérimentation a porté sur une cétone purement aliphatique ; l'acétone ordinaire, sur une cétone mixte arylaliphatique : l'acétophénone, et sur des cétones diarylées : benzophénone et fluorénone. Enfin, j'ai condensé une cétone portant des substituants aminogènes : la tétraméthyldiaminobenzophénone ou cétone de Michler.

Diméthyldibenzofulvanol



L'acétone anhydre a été introduite dans le magnésien refroidi à la température du laboratoire. Le liquide ne change pas de teinte et aucun précipité ne se forme. On traite par l'eau, on dissout la magnésie par l'acide chlorhydrique et après traitement habituel on trouve, à côté d'une

grande partie du fluorène, un produit fusible à 103°, qui réagit sur un magnésien à la température ordinaire. Il cristallise, par évaporation de sa solution benzénique, en jolis prismes. C'est le Diméthylidibenzofulvanol prévu, formé avec un rendement dérisoire.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 2066 ; CO₂ = 0^{gr.} 6324 ; H₂O = 0^{gr.} 1378.

	Calculé pour C ₁₆ H ₁₆ O	Trouvé
C %.....	85,7	86,0
H %.....	7,1	7,4

L'expérience a été renouvelée en faisant tomber l'acétone dissoute dans du xylène dans le magnésien chauffé à 70°. La température a été maintenue deux heures après l'introduction de l'acétone. Le rendement s'est légèrement élevé, mais reste encore mauvais, voisin de 30 %. En outre, il n'y a pas avantage à élever davantage la température ni à prolonger le contact.

Ether chlorhydrique

Le diméthylidibenzofulvanol dissous dans l'alcool et soumis à l'ébullition à l'action de l'acide chlorhydrique concentré, échange son hydroxyle contre un atome de chlore. Le chlorure est un corps incolore lorsqu'il est fraîchement préparé, mais qui, à la longue, se teinte en jaune. Il fond à 92-93°.

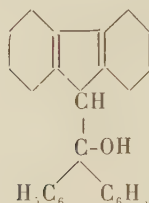
ANALYSE

	Calculé pour C ₁₆ H ₁₅ Cl	Trouvé
Cl %.....	14,63	14,3

Action de l'Acétophénone sur le Magnésien du Fluorène

Je n'ai pu condenser cette cétone avec le magnésien du fluorène, même en opérant à 145°.

Diphényldibenzofulvanol



La réaction de la benzophénone sur le magnésien du fluorène s'effectue avec le meilleur rendement en introduisant goutte à goutte la benzophénone, en solution benzénique dans le magnésien chauffé à 80°. La liqueur ne change pas sensiblement d'aspect. Après un traitement identique à celui effectué précédemment, on isole le Diphényldibenzofulvanol à côté d'une certaine proportion de son produit de déshydratation. La séparation se fait commodément en reprenant le mélange par de la benzine qui dissout moins facilement l'alcool que l'hydrocarbure.

Le carbinol recristallisé dans la ligroïne est un corps parfaitement incolore, fusible à 216-217°, et qui donne des solutions également incolores. Rendement 65 % environ.

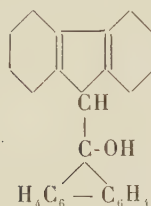
ANALYSE

Substance = 0^{gr}. 2674 ; CO₂ = 0^{gr}. 8840 ; H₂O = 0^{gr}. 1431

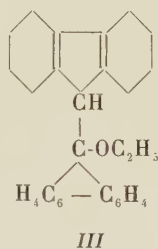
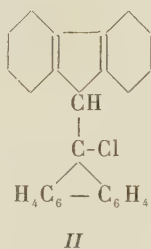
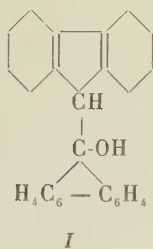
	Calculé pour C ₂₆ H ₂₀ O	Trouvé
C %.....	89,7	90,1
H %.....	5,7	6,0

Le Diphényldibenzofulvanol, soumis en solution méthyllique bouillante à l'action de l'acide chlorhydrique aqueux, se déshydrate quantitativement.

Diphénylènedibenzofulvanol



La fluorénone réagit facilement à 100°. La réaction m'a conduit, par le processus habituel et avec un rendement de 75 à 80 %, au diphénylènedibenzofulvanol (*Formule I*).



Ce carbinol se dépose d'une solution éther-ligroïne en petits prismes fusibles à 195–196° à peine teintés de rose. Cette coloration est fort probablement due à une trace d'hydrocarbure. Elle s'atténue par cristallisations successives, mais je ne suis cependant pas arrivé à la faire disparaître complètement.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2462 ; CO₂ = 0 gr. 8465 ; H₂O = 9 gr. 1228

	Calculé pour C ₂₆ H ₁₈ O	Trouvé
C %	90,2	90,4
H %	5,2	5,5

Ether chlorhydrique

Le Diphenylènedibenzofulvanol, dissous dans l'acide acétique et saturé à 0° par un courant d'acide chlorhydrique sec, donne le chlorure correspondant, légèrement teinté de jaune et fusible à 157-158° après cristallisation dans la benzine. (*Formule II.*)

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 2480 ; AgCl = 0^{gr.} 1019

	Calculé pour C ₂₆ H ₁₇ Cl	Trouvé
Cl°/°.....	9,73	10,1

Ether-oxyde éthylique

Si l'on fait recristalliser cet éther chlorhydrique dans l'alcool éthylique, il réagit sur le dissolvant et, après deux cristallisations, il est complètement transformé en éther-oxyde éthylique (*Formule III*). Il est d'ailleurs possible que cette réaction ait été catalysée, au début, par d'infimes traces d'acide chlorhydrique provenant, par exemple, des vapeurs du laboratoire, comme cela a déjà été constaté par d'autres chimistes, dans des circonstances analogues.

J'ai préparé ce même éther-oxyde en chauffant le diphenylbenzofulvanol, en solution éthylique, avec un peu d'acide chlorhydrique. Cet éther-oxyde cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres qui, par plusieurs cristallisations, deviennent parfaitement incolores. Elles fondent à 168-169° sur le bain de mercure, et à 174° en tube scellé.

ANALYSE

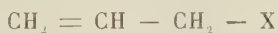
Substance = 0^{gr.} 2010 ; CO₂ = 0^{gr.} 6606 ; H₂O = 0^{gr.} 1150

	Calculé pour C ₂₈ H ₂₂ O	Trouvé
C°/°.....	89,83	89,63
H°/°.....	5,9	6,31

Action de la Cétone de Michler sur le Magnésien du Fluorène

La tétraméthylldiaminobenzophénone ne conduit pas au carbinol prévu, mais à son produit de déshydratation. Cette réaction sera, de ce fait, reportée au Chapitre III de la troisième Partie.

REMARQUE I. — En résumé, les Dibenzofulvanols sont accessibles comme les Benzofulvanols eux-mêmes. Cependant, le magnésien du Fluorène a des aptitudes réactionnelles moins marquées que le magnésien de l'Indène. Ceci montre, une fois de plus, l'influence de la double liaison à caractère gras sur les éléments situés en α . On connaît, en effet, les remarquables propriétés des halogénures d'allyle :



attribuées, sans doute possible, au voisinage de la double liaison.

Dans les magnésiens indénique et cyclopentadiénique, cette double liaison, située dans la même position par rapport au groupement — Mg X, exerce sur ce groupement une action analogue; tandis que, dans le magnésien du fluorène, les doubles liaisons étant devenues d'un moindre degré de non-saturation par transformation en doubles liaisons benzéniques, on trouve des aptitudes réactionnelles moins marquées et c'est ce qui explique l'échec obtenu dans l'essai d'obtention du Dibenzofulvanol et du Méthylphényldibenzofulvanol.

On pourrait, il est vrai, expliquer encore cette inactivité relative du groupement magnésien par un empêchement stérique, mais les considérations ci-dessus me paraissent plus rationnelles,

REMARQUE II. — Nous devons observer que le groupement fluorényle stabilise les alcools qui le contiennent dans leur molécule. Alors que le Diphénylbenzofulvanol et le Diphényldibenzofulvanol se déshydratent facilement, les dérivés fluoréniques correspondants, Diphénylènebenzofulvanol et Diphénylènedibenzofulvanol sont très difficiles à déshydrater.

Ces faits sont à rapprocher des expériences de Dautresne ⁽¹⁾ sur le Méthylfluorénol, et de celles de Schmidlin et Massini ⁽²⁾ sur le Dinaphtylènenaphtylcarbinol. Ces auteurs ont observé, sur ces composés, la même difficulté de déshydratation.

⁽¹⁾ *Bul. Soc. Chim.*, 1907, p. 1233.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, 1909, p. 2392.

TSCHISCHIBABIN. *J. für prakt. Chem.* 1911, p. 760.

TROISIÈME PARTIE

La déshydratation des alcools que nous venons de décrire nous conduit à des hydrocarbures colorés. Mais, avant d'aborder leur étude, il nous a paru intéressant de présenter un historique de ces composés.

On verra par là que la grande majorité des hydrocarbures colorés, y compris ceux dont nous avons réalisé la synthèse, dérivent d'un nombre restreint de prototypes.

Cet historique nous permettra en outre, lorsque nous aurons décrit les propriétés optiques de nos hydrocarbures, d'établir quelques relations entre la couleur et la constitution de ces molécules.

HISTORIQUE

Jusqu'en 1895, on enseignait, dans les cours et les traités de chimie, que les hydrocarbures étaient, sans exception, des composés incolores. Le fait s'était montré exact pour la généralité d'entre eux, car, même pour les hydrocarbures colorés, qui semblaient échapper à cette règle, on s'était aperçu bientôt que leur coloration disparaissait par des purifications successives, et que le chrysène, par exemple, substance qui présente facilement une coloration jaunâtre, était parfaitement incolore à l'état pur. D'où cette règle générale et sans exception : « *Les hydrocarbures sont des substances incolores* ».

La découverte de la carottine, cristaux rouges extraits de la carotte, avait bien amené quelques doutes dans les

esprits, du jour où Zeise ⁽¹⁾ lui avait assigné la composition d'un hydrocarbure, mais comme quelques années plus tard, Huseman ⁽²⁾, en en faisant l'analyse, croyait y découvrir la présence d'oxygène, on avait continué à admettre que les hydrocarbures étaient des composés incolores.

Ce n'est qu'en 1886, par les travaux d'Arnaud ⁽³⁾, que la vraie nature de la carottine a été élucidée et que depuis l'on sait, d'une manière définitive, que cette substance est un hydrocarbure coloré, le premier du genre. Mais ce seul exemple ne fut pas en état de détruire la règle généralement admise: les hydrocarbures, lorsqu'ils sont purs, sont incolores. La carottine répond à la formule $C_{26}H_{38}$ et possède les propriétés d'un hydrocarbure éthylénique. En particulier, il fixe, par addition, deux atomes d'iode.

Le deuxième hydrocarbure coloré que nous connaissons est l'acénaphthylène $C_{12}H_8$. Il a été trouvé par Behr et Van Dorp ⁽⁴⁾ en 1873, et ces auteurs le décrivirent de la manière suivante: « L'acénaphthylène cristallise en feuillets jaune d'or. mais il est peu probable que cette coloration soit la couleur propre de l'hydrocarbure, quoique de nombreuses cristallisations n'aient pas amené une diminution de l'intensité de la coloration. » Blumenthal ⁽⁵⁾, qui a étudié à nouveau cet hydrocarbure, en 1874, lui assigne les propriétés suivantes: « L'acénaphthylène cristallise sous forme tabulaire, les cristaux sont colorés en jaune; je n'ai jamais pu arriver à obtenir cet hydrocarbure sous une forme incolore. »

Comme on le voit, on était toujours obsédé, à cette épo-

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 1847, t. 62, p. 380.

⁽²⁾ *Ann. Chem.*, 1861, t. 117, p. 202.

⁽³⁾ *Bul. Soc. chim.*, 1886, p. 487 et 1887, p. 65.

⁽⁴⁾ *D. ch. G.*, 1873, t. 6, p. 753.

⁽⁵⁾ *D. ch. G.*, 1874, t. 7, p. 1092.

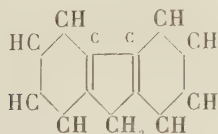
que, par cette thèse générale : qui dit hydrocarbure dit composé incolore.

Cependant, comme nous le verrons bientôt, l'acénaph-tylène est bien un hydrocarbure coloré.

En 1875, De la Harpe et Van Dorp ⁽¹⁾ ayant fait passer du Fluorène en vapeurs sur du bioxyde de plomb chauffé à température assez élevée, remarquèrent la formation d'un hydrocarbure $C_{26}H_{16}$, coloré en rouge. Malgré leurs efforts, tous les moyens de purification tendant à éliminer la substance rouge qui, d'après ces chimistes, souillait leur hydrocarbure, échouèrent sans exception.

En 1892, De Mantz, élève du professeur Graebe, fit la remarque que le Fluorène (*Form. I*), sous l'action du brome, se transforme, à la température de 240-300°, en un composé rouge possédant précisément la formule $C_{26}H_{16}$, c'est-à-dire ayant la même composition que celle attribuée par De la Harpe et Van Dorp à leur hydrocarbure, préparé au moyen du fluorène et du bioxyde de plomb. De Mantz trouva, en outre, que le même hydrocarbure prenait naissance, soit par l'action d'un courant de chlore barbotant dans du fluorène maintenu à 280-290°, soit par fusion d'un mélange de fluorène et de soufre.

Ces divers modes d'obtention de l'hydrocarbure $C_{26}H_{16}$ ne faisaient que confirmer la justesse de la formule de constitution (*II*) proposée par De la Harpe et Van Dorp.



I



II

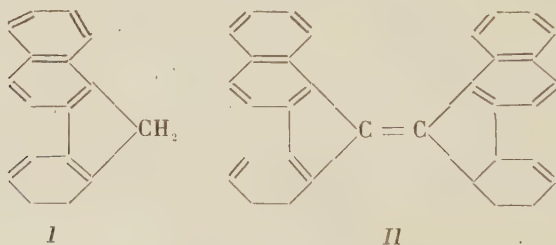
(1) *D. ch. G.*, 1875, t. 8, p. 1048.

Cette formule est d'ailleurs confirmée par l'oxydation, la détermination du poids moléculaire et les propriétés additives de l'hydrocarbure qui fixe facilement deux atomes de Br, par exemple.

Dès maintenant, nous possédons un hydrocarbure vraiment coloré. Ces faits conduisirent Graebe ⁽¹⁾ à entreprendre l'étude approfondie de cet hydrocarbure $C_{26}H_{16}$, étude qui conduisit ce savant à la découverte de plusieurs Hydrocarbures colorés.

Graebe proposa pour l'hydrocarbure de De la Harpe et Van Dorp le nom de Dibiphénylénéthène.

Dans un travail entrepris avec Darier ⁽²⁾, Graebe a obtenu, en chauffant le chrysofluorène (*Form. I*) avec de l'oxyde de plomb, un hydrocarbure qui possède une coloration rouge-bordeaux plus foncée que celle du Dibiphénylénéthène. Les analyses de cette combinaison et de son picrate montrent qu'elle répond à la formule $C_{34}H_{20}$, et elle possède la constitution suivante (*Form. II*):



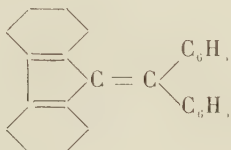
Graebe dénomme cet hydrocarbure : Dinaphtylène-diphénylénéthène ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 3146 et *Ann. chem.*, 1896. t. 290, p. 241.

⁽²⁾ *Rev. de Chim., pure et appl.*, janvier 1899 et *Ann. Chem.*, 1904. t. 335, p. 136.

⁽³⁾ Ne vaudrait-il pas mieux l'appeler di(naphtylène-1-2 phénylène-1-2) éthène ?

Kaufmann ⁽¹⁾, par condensation du chlorure de benzo-phénone (C_6H_5)₂ CCl₂ avec le fluorène, isole le biphenyl-biphenylène-éthène :



qu'il décrit comme un composé parfaitement incolore. Mais cet auteur ne prêta pas suffisamment attention à la propriété mise en lumière peu de temps après par Klinger et Lonnes ⁽²⁾, que cet hydrocarbure, même à l'état chimiquement pur, donne des solutions d'un jaune intense et doit, de ce fait, figurer parmi les hydrocarbures colorés. Il en est de même de l'acénaphtylène, dont la coloration jaune n'est pas accidentelle, comme le supposaient De La Harpe et Van Dorp, puis Blumenthal.

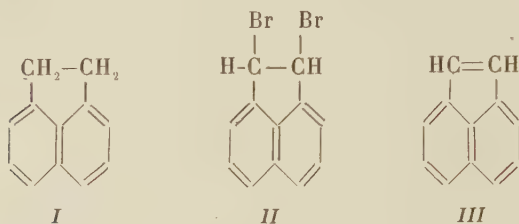
Graebe, en effet, a repris, soit seul, soit en collaboration avec Gfeller ⁽³⁾, l'étude des produits d'oxydation de l'acénaphtène (*Form. I*), et il a remarqué que, dans l'oxydation de cet hydrocarbure, il se forme toujours un produit accessoire coloré en jaune d'or, qui n'est autre chose que de l'acénaphtylène. Graebe a préparé cet hydrocarbure coloré d'une autre manière encore, en passant par le dibromure (*Form. II*), corps tout à fait incolore, et en éliminant le brome par le sodium. Cette réaction se fait en solution toluénique, et la solution, d'abord incolore, devient de plus en plus jaune, au fur et à mesure que l'élimination du

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 73.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 739 et 2157.

⁽³⁾ *Revue de Chim. pure et appl.*, Janvier 1899.

brome par le sodium est plus complète, et l'on obtient l'acénaphthylène absolument pur (*Form. III*) (¹).

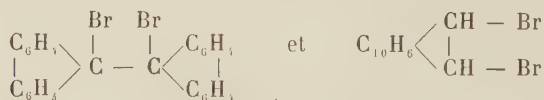


Comme on le voit, au début de 1899 le nombre des hydrocarbures colorés était extrêmement restreint ; seul, Graebe les avait étudiés systématiquement ; et pourtant, avec ces documents réduits, ce savant jeta les bases d'une explication de la coloration dans ces composés constitués uniquement par du carbone et de l'hydrogène.

La cause de la coloration du Dibiphénylèneéthène et de l'acénaphthylène doit être attribuée, selon Graebe, à la présence des groupes :



cette supposition est d'autant plus fondée que les hydrocarbures bibromés, possédant d'une manière certaine les groupements suivants :

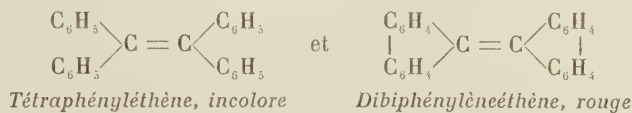


sont absolument incolores. Il en est de même pour le dibi-

(¹) Ce paragraphe de l'historique des Hydrocarbures colorés est puisé dans un article de la *Rev. de Chimie pure et appliquée*, Janvier 1899, signé du professeur Graebe.

phénylène et l'acénaphène, qui ne possèdent pas de coloration.

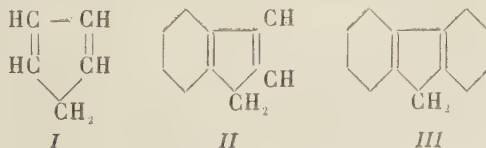
Mais Graebe ajoute que les chromophores (c'est-à-dire les éléments dont la disposition particulière amène la coloration de la molécule), composés de deux atomes de carbone reliés entre eux par une double liaison, ne sont que des chromophores faibles et qu'ils ont besoin, pour devenir apparents, d'une seconde condensation des groupes substituants. C'est ce que montrent les exemples suivants :



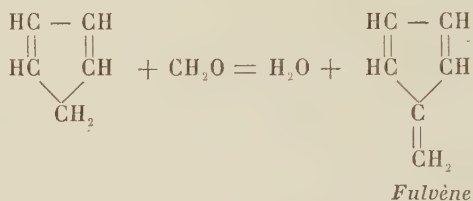
Le chemin était dès lors frayé ; on concevait des hydrocarbures colorés, et même on en donnait déjà une théorie ; mais ces composés étaient rares, leurs modes de formation manquaient de généralité.

C'est à Thiele que revient l'honneur d'avoir découvert la première méthode générale de préparation d'hydrocarbures colorés. Dans une série de recherches qui s'étendent de 1900 à 1906, ce savant a considérablement augmenté nos connaissances sur ces hydrocarbures.

Thiele condensa le cyclopentadiène (*Form. I*) avec les cétones grasses et aromatiques ; l'indène (*Form. II*) et le fluorène (*Form. III*) avec les aldéhydes seulement,

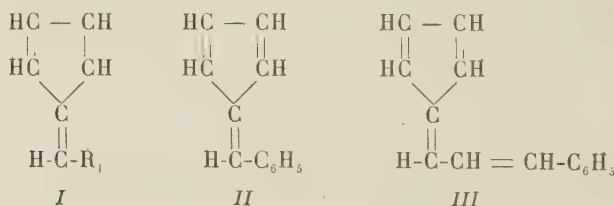


et il obtint des hydrocarbures colorés dont le prototype est le produit de condensation du cyclopentadiène avec l'aldéhyde formique :



Ce prototype est un isomère du benzène et constitue une huile jaune que Thiele dénomme, à cause de la couleur éclatante de ses dérivés : *Fulvène* ⁽¹⁾.

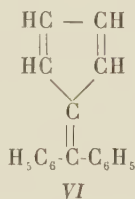
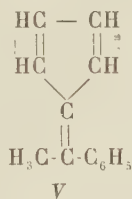
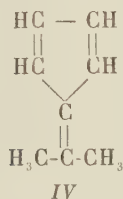
Par substitution à un atome d'hydrogène dans le groupement méthylénique du Fulvène, d'un radical hydrocarboné, on obtient des composés de formule générale (I). Ce sont des aryl ou alcoylfulvènes. Thiele a tenté de les isoler par condensation du cyclopentadiène avec les aldéhydes. Mais ces composés se résinifient si rapidement que Thiele n'a pu les obtenir que très rarement à l'état pur. Il n'a en aucun cas isolé de monoalcoylfulvène aliphatique. Au contraire, le produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque avec le cyclopentadiène, le Phénylfulvène (*Form. II*), forme des cristaux rouge foncé. L'aldéhyde



⁽¹⁾ Ce nom de fulvène est tiré du latin « *fulvus* », qui veut dire fauve, mais qui a le même radical que « *fulgeo* » briller. Fulgeo a lui-même été introduit dans la littérature chimique pour désigner une classe de corps extrêmement importants, colorés également : les Fulgides. Mais alors que les Fulgides sont oxygénés, les Fulvènes sont purement hydrocarbonés.

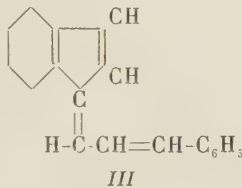
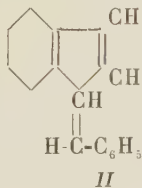
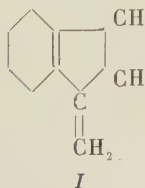
cinnamique conduit au styrylfulvène (*Form. III*) ⁽¹⁾, qui cristallise en aiguilles bleu-rouge superbes.

Si la substitution porte sur les deux atomes d'hydrogène du groupe méthylène-fulvénique, on aura des diaryl ou dialcoyl ou aryl-alcoylfulvènes. Ainsi, par condensation du cyclopentadiène avec l'acétone, Thiele ⁽²⁾ a obtenu le Diméthylfulvène (*Form. IV*), huile jaune-orangé. La condensation faite avec l'acétophénone l'a conduit au Méthylphénylfulvène (*Form. V*), produit liquide, dont la couleur est voisine de celle d'une solution d'acide chromique. Enfin, avec le benzophénone, il a obtenu le Diphénylfulvène (*Form. VI*), qui constitue des prismes superbes,



rouge foncé.

La condensation de l'Indène avec les aldéhydes a conduit Thiele ⁽³⁾ à des combinaisons analogues qui dérivent du prototype (I), que l'auteur désigne sous le nom de *Benzo-fulvène* ⁽⁴⁾, puisque, comme on le voit, il dérive du Fulvène par accollement d'un noyau benzénique.



⁽¹⁾ THIELE et BALHORN, *Ann. Chem.*, 1906, t. 348, p. 9.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 666.

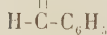
⁽³⁾ *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 3395, et *Ann. chem.*, 1906, t. 347, p. 249.

⁽⁴⁾ La synthèse en est maintenant réalisée. Cf. GRIGNARD et COURTOT, A. F. A. S. Congrès du Havre, 1914.

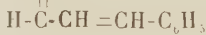
L'indène et le benzaldéhyde donnent naissance à un hydrocarbure d'un jaune superbe, que Thiele dénomme Benzylidénindène (*Form. II*). L'aldéhyde cinnamique a conduit au cinnamylidénindène, hydrocarbure rouge (*Formule III*).

Thiele appliqua sa méthode de condensation au Fluorène, que l'on peut considérer comme dérivant du cyclopentadiène par accollement de deux noyaux benzéniques. Mais, dans ce cas, comme pour l'Indène lui-même, la méthode n'est applicable qu'aux aldéhydes aromatiques, et pas aux cétones ni aux aldéhydes gras.

Ce savant obtint, à partir du fluorène et de l'aldéhyde benzoïque, le Benzylidènefluorène (¹) (*Form. I*), qui cristallise en feuillets blancs, mais dont les solutions sont nettement jaunes. L'aldéhyde cinnamique et le fluorène donnent le Cinnamylidène fluorène, hydrocarbure jaune-citron (*Form. II*).



I

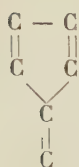
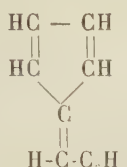
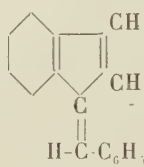
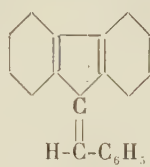


II

Ces condensations du Cyclopentadiène, de l'Indène, du Fluorène, s'effectuent, suivant les cas, avec la potasse caustique ou les éthyldates alcalins. La facilité de réaction suit l'ordre croissant que voici : fluorène, indène, cyclopentadiène. En d'autres termes, l'aptitude réactionnelle est d'autant plus faible qu'il y a plus de doubles liaisons du cycle pentagonal transformées en doubles liaisons benzéniques. De plus, la couleur des hydrocarbures que

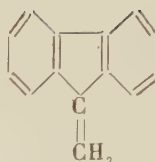
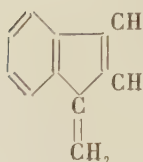
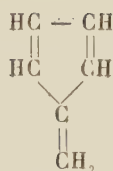
(¹) *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 853 et *Ann., chem.*, 1906, t. 347, p. 296,

nous venons de décrire dans les pages précédentes, et qui, selon Thiele, est due à l'enchaînement particulier des trois doubles liaisons croisées du cycle pentagonal (*Form. I*), diminue suivant la même loi. Ainsi, alors que le Phénylfulvène est rouge, le Benzylidénindène est jaune et le Benzylidènefluorène est incolore à l'état solide et seulement coloré en solution :

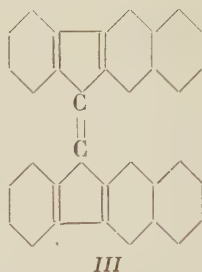
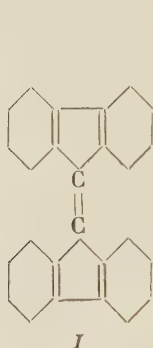
*I**rouge**jaune**solide incolore ;
solutions jaunes*

Enfin, Thiele a montré que, dans la série du Fulvène lui-même, les substituants aromatiques dans le groupe méthylénique provoquaient une exaltation de la coloration plus marquée que les substituants gras. Ainsi le Diméthylfulvène est jaune-orangé et le Diphénylfulvène est rouge. Remarquons, dès maintenant, qu'une telle comparaison était impossible pour les dérivés de l'Indène et du Fluorène, parce que la méthode de Thiele ne permet pas la synthèse des termes de comparaison.

Mais ces belles recherches de Thiele permettent encore de classer tous les hydrocarbures colorés que nous avons rencontrés, sauf un, l'acénaphtylène, dans la classe des Fulvènes. Pour faire ressortir cette parenté, il conviendrait de leur appliquer la nomenclature que Thiele a proposée, et dont nous avons parlé dans notre Introduction. Les trois prototypes de ces séries seront le Fulvène, le Benzofulvène et le Dibenzofulvène :



et, par exemple, le Dibiphénylène de De La Harpe et Van Dorp (*Form. I*) devient le Diphénylènedibenzofulvène.



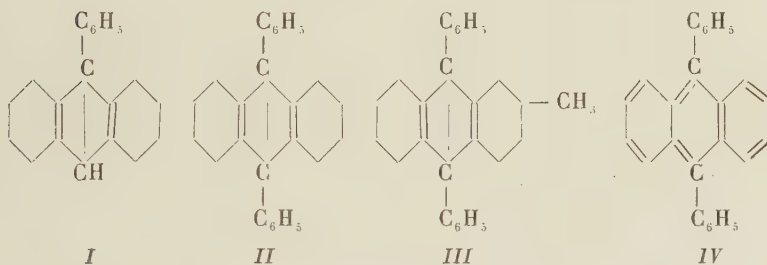
Le Dinaphtylènediphénylène de Graebe (*Form. II*) sera le Naphtylène-1-2 Phénylène-1-2 Naphto-1-2 benzo-fulvène.

Enfin, le Bis-phénylène bis- β - β naphthylène (*Formule III*), découvert récemment par Thiele et Wandscheidt ⁽¹⁾, appartient encore à la classe des Fulvènes et portera le nom de Naphtylène-2-3 phénylène-1-2 Naphto-2-3 benzofulvène.

Tous les hydrocarbures colorés actuellement connus ne sont pourtant pas tous des Fulvènes plus ou moins substitués, et il existe encore d'autres dérivés purement hydrocarbonés jouissant de cette propriété. Les plus intéressants sont des dérivés anthracéniques.

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 1910, t. 376, p. 269.

Le premier terme des hydrocarbures anthracéniques colorés a été découvert par Baeyer ⁽¹⁾. C'est le Phénylanthracène jaune (*Form. I*); Haller et Guyot ⁽²⁾ ont décrit ensuite le Diphénylanthracène (*Form. II*), qui cristallise en volumineux cristaux jaune-ambéré. Guyot et Staehling ⁽³⁾ ont préparé un homologue : le Méthyl-2 diphényl 9-10 anthracène (*Form. III*); qui constitue de petits cristaux vert-jaune fortement dichroïques, et dont la teinte ne s'atténue pas même après de nombreuses cristallisations dans des dissolvants variés. D'après Haller et Guyot, la coloration, dans cette série, doit être attribuée, selon toute probabilité, à la présence d'un complexe orthoquinonique mis en évidence dans la formule (*IV*):



Il était à prévoir que la forme paraquinonique elle-même donnerait des hydrocarbures colorés et, en effet, grâce aux recherches de Lipmann ⁽⁴⁾ et Fritsch, de Jüngermann ⁽⁵⁾, de Staudinger ⁽⁶⁾ et de Padova ⁽⁷⁾, nous connaissons quelques termes de cette série.

(1) *Ann. Chem.*, 1880, t. 202, p. 61.

(2) *Bul. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 801.

(3) *Bul. Soc. chim.*, 1905, t. 33, p. 1112.

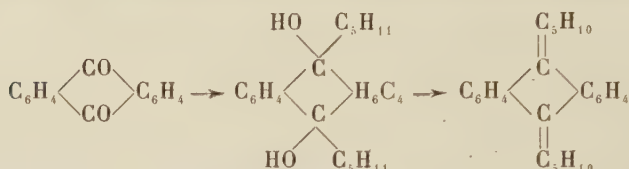
(4) *Monatshefte*, 1904, t. 25, p. 793.

(5) *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 2868.

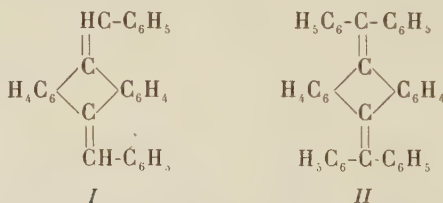
(6) *D. ch. G.*, 1908, p. 1362.

(7) *Ann. de Ch. et Ph.*, 1910, t. 19, p. 353.

C'est d'abord le diisoamylène-anthracène de Jünger-mann, obtenu par action du bromure d'isoamylmagnésium sur l'antraquinone et déshydratation subséquente :

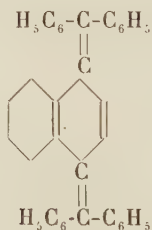


Il est jaune pâle. Le dibenzylidène-anthracène de Lipmann et Fritsch (*Form. I*).



est également jaune. Cependant, le tétraphénylanthraxylène de Staudinger et de Padova (*Form. II*), composé qui paraît être de constitution analogue aux précédents, est incolore, soit à l'état solide, soit à l'état dissous. Il est vrai que Staudinger considère cette formule de constitution comme étant encore à éclaircir.

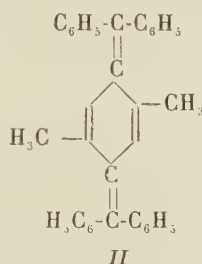
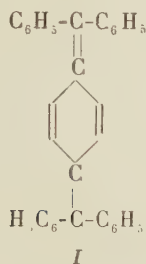
A côté de ces dérivés anthraquinoniques, on connaît le Tétraphényl- α -naphtoquinodiméthane :



que Staudinger, dans ses magnifiques recherches sur les cétènes, a préparé en condensant le diphenylcétène avec

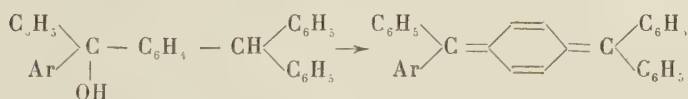
l' α -naphthoquinone. Cet hydrocarbure est d'un jaune éclatant.

Enfin, nous possédons des termes plus simples encore. C'est tout d'abord le tétraphénylxylylène de Thiele et Balhorn ⁽¹⁾ (*Form. I*), dont la synthèse a été faite par une autre voie, par Staudinger ⁽²⁾, qui fit connaître également le tétraphényldiméthylxylylène (*Form. II*).



Le premier de ces composés est fortement coloré en rouge, le second cristallise en aiguilles rouges à reflets violacés.

Tschitschibabin ⁽³⁾ a obtenu plusieurs dérivés du type précédent en traitant le parabenzoyletriphenylméthane par les organomagnésiens ; il obtient ainsi des homologues du parabenzhydryltriphenylcarbinol du type :



qu'il transforme en chlorures, et ces dérivés halogénés, sous l'action de la quinoléine, perdent une molécule d'hydracide pour donner des hydrocarbures colorés analogues à ceux décrits.

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 1463.

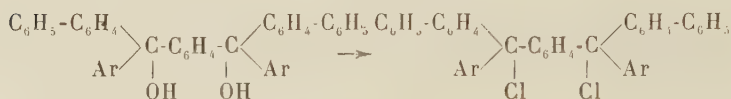
⁽²⁾ *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 1361.

⁽³⁾ *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 2770.

Tout récemment, Schlenk et Brauns (1) ont préparé quelques représentants de cette série par action des combinaisons organomagnésiennes sur la dicétone :



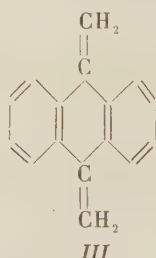
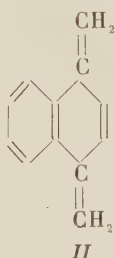
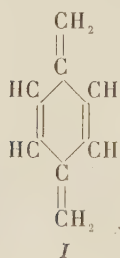
Les glycols obtenus sont ensuite transformés en chlorures :



et ces chlorures, chauffés en solution benzénique avec du cuivre, donnent naissance aux carbures :



Etant donné cet ensemble de faits, il me semble commode de considérer tous ces hydrocarbures comme dérivant d'un prototype unique ; le quinodiméthane (*Form. I*). Ce type primitif donnera naissance, par accollement d'un et de deux noyaux benzéniques, au Benzoquinodiméthane (*Form II*) et au Dibenzoquinodiméthane (*Form III*).

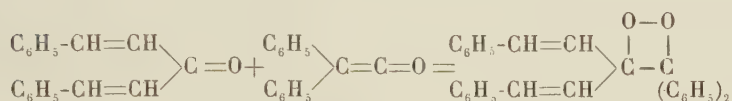


De sorte que l'hydrocarbure de Thiele et Balhorne sera

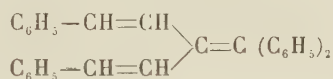
(1) *D. ch. G.*, 1913, p. 4061.

le tétraphényl quinodiméthane ; l'hydrocarbure de Staudinger sera le tétraphénylbenzoquinodiméthane, et le carbure de Staudinger et de Padova sera le tétraphényl-dibenzoquinodiméthane.

En 1908, Staudinger, poursuivant l'étude de la fonction cétène qu'il a découverte, a mis en lumière quelques hydrocarbures colorés extrêmement intéressants. Par condensation du diphenylcétène avec la dibenzylidénacétone, il a obtenu un hydrocarbure jaune-soufre qui prend naissance selon le processus que voici :



complexe qui perd facilement CO_2 pour donner :



Les hydrocarbures de ce type ont une constitution analogue à celle des Fulvènes, si l'on considère l'ordre des doubles liaisons, et Staudinger ⁽¹⁾ les désigne, par suite, sous le nom de *Fulvènes ouverts*.

En dehors des hydrocarbures précédents qui, comme nous l'avons vu, se rattachent à un nombre restreint de prototypes, il existe encore des hydrocarbures colorés à noyaux complexes, dans lesquels on peut mettre en évidence les enchaînements anthraquinoniques ou orthoquinoniques, ou bien encore les doubles liaisons croisées des Fulvènes.

C'est ainsi que le Naphtacène de Gabriel et Leupold ⁽²⁾ est jaune. Les auteurs lui attribuent la *Formule I*, sans

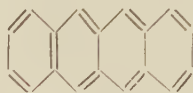
⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 1493.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, 1898, p. 1279.

préciser les positions des doubles liaisons. Mais, parmi les divers schémas théoriquement possibles, la *Formule II* est celle qui, à nos yeux, rend le mieux compte des propriétés de ce carbure :



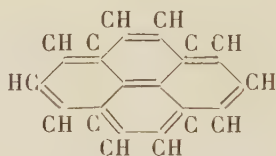
I



II

Or, elle renferme un complexe orthoquinonique.

Goldschmiedt ⁽¹⁾ a, en 1907, repris l'étude du pyrène ; il le considère comme légèrement coloré en jaune et lui assigne la formule suivante :



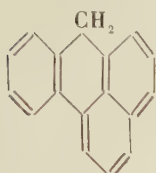
qui explique remarquablement ses différentes réactions. Nous y distinguons un complexe paraquinonique.

Le Benzanthrène (*Formule I*) possède à la fois les doubles liaisons croisées des Fulvènes et un groupement orthoquinonique ; il est jaune ⁽²⁾. Enfin, Scholl et Seer ⁽³⁾ considèrent le Dihydrobenzanthrène comme jaune (*Form. II*). Dans ce dernier cas, on ne peut plus mettre l'un des groupes chromophores que nous connaissons en évidence. Mais cette couleur est-elle bien inhérente au Dihydrobenzanthrène, ou celui-ci, peu stable comme on le sait, ne renferme-t-il pas une trace de Benzanthrène provenant d'une oxydation partielle ?

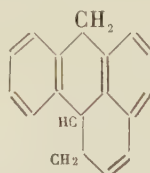
⁽¹⁾ *Ann. chem.*, 1907, t. 351, p. 218.

⁽²⁾ BALLY et SCHOLL, *D. ch. G.*, 1911, p. 1661.

⁽³⁾ *D. ch. G.*, 1911, p. 1671.

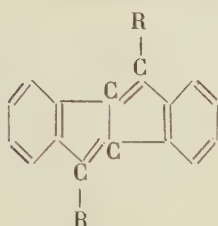


I

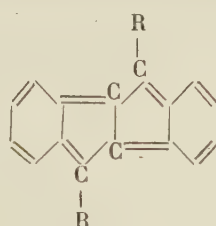


II

Brandt ⁽¹⁾ prépare des hydrocarbures colorés, bruns, auxquels il assigne l'une ou l'autre des formules suivantes :



ou



La seconde explique mieux, pour Brandt, la coloration de ces carbures, puisqu'elle renferme deux groupes ortho-quinoniques ; mais la première met mieux en lumière leurs propriétés chimiques.

Récemment, Scholl, Seer et Weitzenböck ⁽²⁾, nous ont fait connaître le pérylène, dont la formule de constitution, bien établie, est la suivante :



Or, aucun des chromophores qui ont servi, jusqu'à présent, à expliquer la couleur des hydrocarbures, ne peut

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1912, p. 3072.

⁽²⁾ *D. ch. G.*, 1910, p. 2202.

être mis ici en évidence, et cependant ce carbure est nettement jaune.

Il en est de même des hydrocarbures suivants, qui ne possèdent aucun complexe particulier justifiant leur coloration avec les vues jusqu'ici admises :

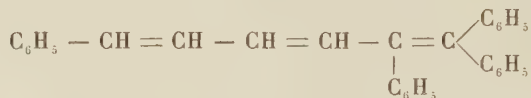
Le Diphénylhexatriène ⁽¹⁾ :



Le Diphényloctatétrène ⁽²⁾ :



Et le Tétraphényl-1-1-2-6 hexatriène de Staudinger ⁽³⁾ :



Mais nous verrons, lorsque nous aurons étudié les propriétés optiques des hydrocarbures dont nous avons réalisé la synthèse, et que nous allons maintenant décrire, quelle est, selon nous, la cause de la coloration dans les hydrocarbures en général.

Les hydrocarbures que nous avons préparés appartiennent à la grande classe des Fulvènes.

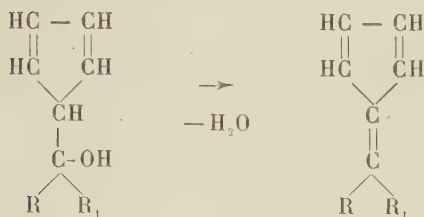
Par déshydratation des Fulvanols, nous avons les Fulvènes proprement dits.

(¹) Dans cet historique, nous avons eu en vue, moins l'exposé complet des hydrocarbures colorés connus que les principaux types de ces hydrocarbures. Nous avons volontairement passé sous silence les hydrocarbures colorés du type triphénylméthyle, parce que leur formule de constitution est un problème non actuellement résolu.

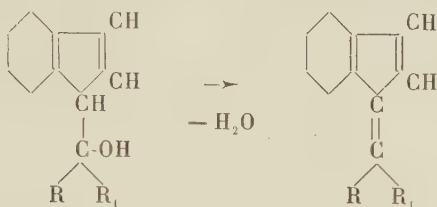
(¹) SMEDLEY, *J. of. chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 372.

(²) FITTIG ET BATT, *Ann. chem.*, 1904, t. 331, p. 165, et STOBBE, *D. ch. G.*, 1909, p. 565.

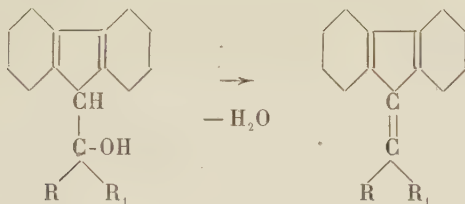
(³) *D. ch. G.*, 1908, p. 1493.



Les Benzofulvanols nous conduisent aux Benzofulvènes :



et les Dibenzofulvanols aux Dibenzofulvènes :



Il est évident que la stabilité de ces trois classes d'hydrocarbures suivra le même ordre que celle des carbinols correspondants et que, par conséquent, les Fulvènes proprement dits, avec trois doubles liaisons à caractère éthylnique, seront des composés extrêmement fragiles, tandis que les Dibenzofulvènes, ne possédant plus qu'une double liaison grasse, seront des corps très stables. Les travaux des expérimentateurs antérieurs nous ont déjà, dans une certaine mesure, renseignés à ce sujet.

CHAPITRE PREMIER

Fulvènes

Les Fulvènes proprement dits ont été découverts par Thiele, comme nous l'avons vu. Le prototype a été entrevu par ce savant en condensant le cyclopentadiène avec l'aldéhyde formique ⁽¹⁾. Cette condensation, effectuée par les éthylates alcalins, conduit à une huile jaune, d'odeur particulière, qui se transforme en flocons jaunes et absorbe rapidement l'oxygène. Cette huile constitue vraisemblablement, selon Thiele, le Fulvène lui-même.

Mais, puisque nous n'en connaissons aucune constante, nous pouvons dire que sa synthèse reste à faire. Cette synthèse sera sans aucun doute extrêmement pénible, parce que les doubles liaisons du Fulvène ont toutes un caractère éthylénique et, par suite, rendent la molécule particulièrement altérable. Conformément aux observations de Thiele, elle est susceptible de s'oxyder avec rapidité et de se polymériser à la façon du cyclopentadiène.

C'est ce qui explique notre échec dans l'essai de condensation du magnésien du cyclopentadiène avec l'aldéhyde formique.

Naturellement, dans les fulvènes mono et disubstitués, nous pouvons prévoir les mêmes propriétés; mais elles seront cependant atténuées au fur et à mesure que les substituants introduits à la place du groupe méthylénique seront plus lourds.

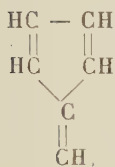
En fait, je n'ai pu, pas plus que Thiele, obtenir de fulvène monosubstitué par un radical aliphatique. Ce n'est

⁽¹⁾ THIELE, *D. ch. G.*, 1900, p. 666, et THIELE ET BALHORN, *Ann. chem.*, 1906, t. 348, p. 1.

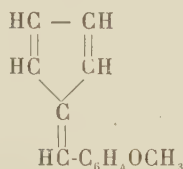
pas, comme nous l'avons exposé *page 31*, que la condensation entre l'aldéhyde éthylique et le bromuré de cyclopentadiènemagnésium n'ait pas eu lieu, mais le produit de condensation, trop fragile, se résinifie aussitôt.

Au contraire, les produits de condensation du cyclopentadiène et des aldéhydes aromatiques sont des composés plus stables, mais ils se résinifient encore si facilement qu'il faut les manier avec de grandes précautions.

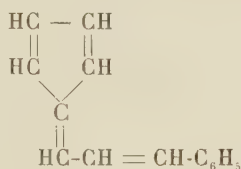
Thiele a cependant pu isoler le Paraméthoxyphénylfulvène (*Form. II*) et le Styrylfulvène à l'état pur (*Form. III*).



I



II



III

Les fulvènes disubstitués, provenant de la condensation du cyclopentadiène avec les cétones, sont des corps certes plus maniables que les fulvènes monosubstitués, mais encore peu stables.

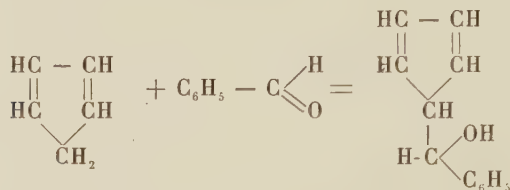
Thiele a ainsi préparé, par action des éthyates alcalins sur un mélange de cétone et de cyclopentadiène en solution alcoolique : le Diméthylfulvène, le Méthyléthylfulvène, le Diéthylfulvène, le Méthylphénylfulvène et le Diphénylfulvène. Le rendement n'est, en général, pas indiqué ; cependant, dans le cas du Diméthylfulvène, il s'élève à 70-80 %.

Mais, à côté du fulvène, Thiele trouve, dans la majorité des cas, des produits de condensation plus avancée. Et il n'est pas inutile d'aborder ici le mécanisme de leur formation.

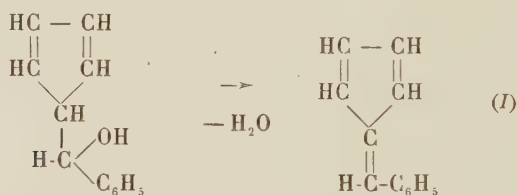
Nous prendrons comme exemple la condensation du benzaldéhyde avec le cyclopentadiène. Thiele et Bal-

horn ⁽¹⁾ n'ont pas développé dans ce cas le processus de la réaction, mais il se déduit de ce que Thiele a formulé pour l'indène ⁽²⁾.

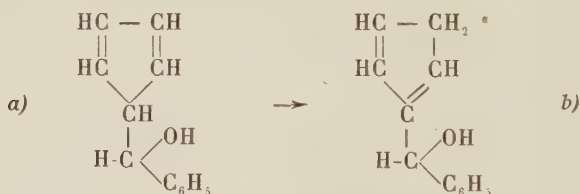
Dans une première phase, il y a formation du fulvanol que Thiele n'a jamais pu isoler :



La réaction va alors dans deux sens : cet alcool perd une molécule d'eau et donne le fulvène :



Mais il peut aussi, par suite de l'oscillation d'une double liaison admise par Thiele, passer de la forme α à la forme γ :

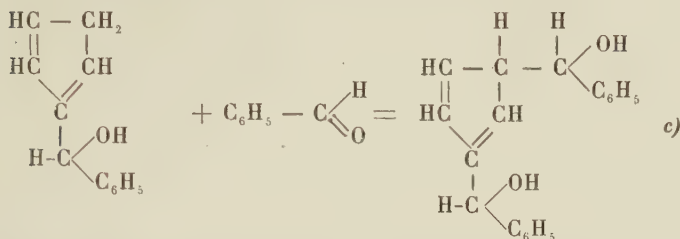


et le groupement CH_2 du cyclopentadiène ainsi reconstitué

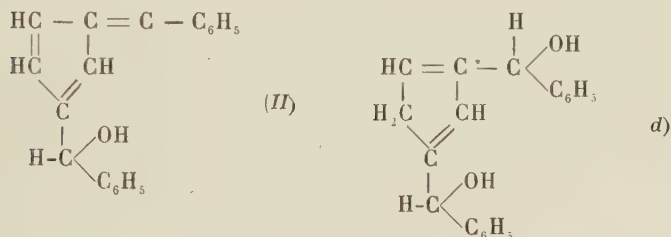
⁽¹⁾ *Ann. chem.*, 1906, t. 348, p. 1.

⁽²⁾ *Ann. chem.*, 1906, t. 347, p. 258.

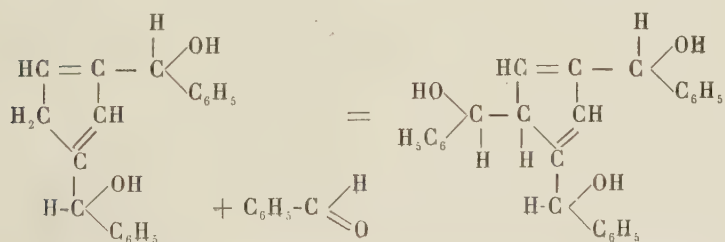
peut, sous l'influence des éthyates alcalins, se condenser avec une nouvelle molécule d'aldéhyde :



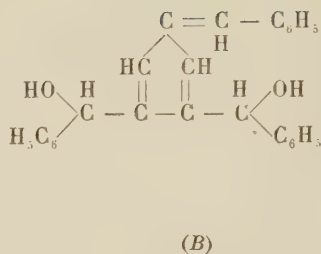
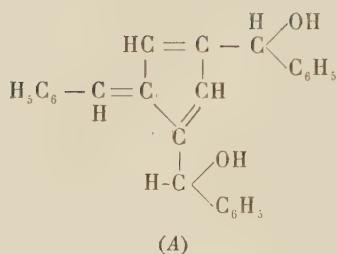
et le produit engendré peut, ou bien se déshydrater pour donner (II) :



ou bien, par le mécanisme d'oscillation de double liaison que nous avons déjà exposé, donner d), composé qui renferme encore le groupe CH_2 cyclopentadiénique et peut, par suite, se condenser avec une nouvelle molécule d'aldéhyde :



Finalement, ce trialcool perdra une molécule d'eau pour donner le corps (A).



Thiele et Balhorn (*loc. cit.*) donnent une autre formule (B) pour ce composé, naturellement isomère de celle-ci ; mais celle à laquelle nous arrivons se déduit de l'application rigoureuse des règles données par Thiele lui-même.

Dans l'étude que nous avons faite du Diméthylbenzofulvanol (*page 73*), nous avons démontré qu'il n'y avait pas oscillation de la double liaison, mais isomérisation, par la potasse, du Diméthylbenzofulvanol α en Diméthylbenzofulvanol γ . Il y a tout lieu de croire que, dans la réaction que nous venons de développer, il se passe quelque chose de semblable ; les formes *a* et *b* (*page 116*) ne sont pas, comme l'admet Thiele, les formes extrêmes d'un même corps en oscillation, mais constituent, selon nous, des entités bien distinctes : la forme *a* pouvant être isomérisée en *b* par action de la potasse. Il en est de même de *c* et *d* (*page 117*) ; *c* se transforme en *d* sous l'action de la potasse.

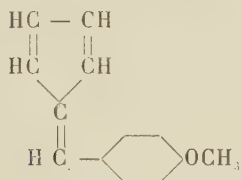
Quoiqu'il en soit, dans la condensation des aldéhydes aromatiques avec le cyclopentadiène, Thiele isole, suivant les cas, les produits (I) (II) (III) ; la plupart du temps un mélange de (I) et de (II), bien que cet auteur ait souvent indiqué des techniques qui améliorent le rendement en produit (I), c'est-à-dire en fulvène.

On pouvait alors se demander si l'on n'arriverait pas, dans de meilleures conditions, aux fulvènes par déshydratation des fulvanols. En théorie, nous avons affaire à des

transformations simples. Mais, en fait, nous avons vu que si les aldéhydes se condensent facilement avec le magnésien du cyclopentadiène, il n'est pas aisé — étant donnée l'altérabilité des fulvanols — d'isoler les produits de condensation. De plus, les fulvanols sont tellement sensibles à tous les réactifs, qu'il est difficile, lorsqu'on les a en mains, de les déshydrater.

Cependant, nous avons pu préparer un fulvène mono-substitué.

Paraméthoxyphénylfulvène



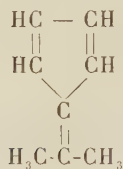
Le magnésien du cyclopentadiène, préparé selon la technique *c* (page 14), est débarrassé de sa ligroïne et remis en suspension dans l'éther. On fait tomber dans ce magnésien refroidi à 0°, et en agitant constamment, l'aldéhyde anisique dissous dans son volume d'éther. Le produit est versé sur un mélange de glace, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque; la solution étherée est lavée à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis séchée sur chlorure de calcium. Après avoir éliminé l'éther à basse température, on obtient une huile d'un rouge intense, qui abandonne au refroidissement quelques cristaux. On essore rapidement et on sèche aussi vite que possible les cristaux. L'huile essorée se prend, en quelques heures, en une masse résineuse d'où je n'ai rien pu tirer.

Les cristaux constituent le Paraméthoxyphénylfulvène, d'un beau rouge, fusible à 70° comme celui de Thiele. Il est

très oxydable et donne une résine par conservation prolongée.

J'ai pu préparer encore deux fulvènes disubstitués.

Diméthylfulvène



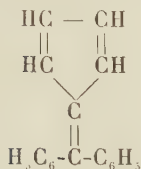
Nous avons vu que le Diméthylfulvène s'obtient à côté du Diméthylfulvanol par action de l'acétone sur le magnésien du cyclopentadiène (*page 35*).

Pour purifier complètement l'hydrocarbure, je l'ai distillé sur sodium. Cette distillation provoque une polymérisation partielle du produit.

Le Diméthylfulvène bout à 49-50°, sous 11^{m/m} (¹), et fond, comme celui de Thiele, à 4°. Cet hydrocarbure se présente sous forme d'un liquide d'un beau jaune d'or, très volatil, à odeur particulière. Fluide, lorsqu'il est fraîchement distillé, il se polymérise peu à peu pour donner un composé incolore, fusible à 83°, que Thiele a déjà étudié (¹), et qui est le diméthylfulvène dimérisé. Ce corps, par distillation, régénère en partie le Diméthylfulvène.

On est ici en présence de phénomènes de polymérisation et dépolymérisation identiques à ceux observés pour le cyclopentadiène lui-même.

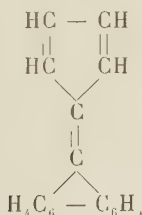
(¹) THIELE, *Ann. chem.*, 1906. t. 348, p. 7, donne 46° sous 11^{m/m}.

Diphénylfulvène

Ce carbure a été isolé à côté du Diphénylfulvanol (page 38). Il est d'un rouge-rubis éclatant et cristallise en jolis prismes. Je l'ai identifié avec l'hydrocarbure de Thiele (¹) par son point de fusion, qui est de 82°, et par sa transformation en tétrabromure, terme déjà préparé par Thiele et Balhorn. Ce bromure fond à 123°, et est coloré en jaune pâle.

Donc, sur trois doubles liaisons que possède le Diphénylfulvène, deux seulement sont décelables par action du brome. Du reste, nous aurons des analogies à invoquer à ce sujet dans l'étude qui sera faite à la Quatrième Partie de ce travail.

L'aldéhyde salicylique, l'aldéhyde parahydroxybenzoïque et la fluorénone réagissent sur le magnésien du cyclopentadiène, mais les produits formés sont tellement instables que je n'ai pu les isoler.

Biphénylènefulvène

Pour préparer cet hydrocarbure, j'ai eu recours à la méthode de Thiele.

(¹) *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 666 et *Ann. chem.*, 1906, t. 348, p. 13.

0 gr. 6 de sodium sont dissous dans 10 grammes d'alcool absolu. On ajoute 4 gr. 5 de fluorénone dissoute dans 20 grammes d'alcool absolu. On ferme le ballon par un bouchon muni d'un tube à brome et d'un tube communiquant à un appareil à hydrogène. On introduit dans la solution précédente, refroidie à 0°, 1 gr. 7 de cyclopentadiène. Un produit solide précipite. On décante rapidement et lave à plusieurs reprises à l'éther de pétrole. Cet éther de pétrole donne par évaporation de jolis petits prismes losangés d'un rouge tirant sur le noir, et fusibles à 133-135°. Le rendement en hydrocarbure pur est faible ; il se forme une notable quantité de résines.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 1349 ; CO_2 = 0 gr. 5351 ; H_2O = 0 gr. 0781

	Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	Trouvé
C %.....	94,7	94,2
H %.....	5,3	5,6

En résumé, la méthode magnésienne donne accès, comme la méthode de Thiele, aux Fulvènes proprement dits. Cependant, je n'ai pas découvert, jusqu'à présent, la technique qui permet d'éviter régulièrement, lors de la préparation, la polymérisation des hydrocarbures formés.

CHAPITRE II

Benzofulvènes

Nous avons vu, dans l'historique que nous avons fait des hydrocarbures colorés, que Thiele a préparé un certain nombre de Benzofulvènes monosubstitués par condensa-

tion de l'Indène avec les aldéhydes aromatiques nucléaires et extranucléaires ⁽¹⁾ sous l'influence de la potasse alcoolique.

Mais, en général, la réaction ne donne pas exclusivement le fulvène et, par un mécanisme analogue à celui que nous avons exposé dans le cas du cyclopentadiène, Thiele a obtenu, à côté du benzofulvène, un produit de condensation plus avancée :

L'indène se condense tout d'abord avec une molécule d'aldéhyde pour donner un benzofulvanol que Thiele n'a jamais isolé, mais que j'ai réussi à préparer très régulièrement par la méthode magnésienne (Chapitre II de la Deuxième Partie).

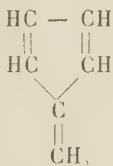
(¹) Il est utile de rappeler ici quelques conventions relativement à la nomenclature que nous employons :

Les aldéhydes *nucléaires* sont ceux dans lequel le groupement fonctionnel est directement soudé au noyau comme dans l'aldéhyde

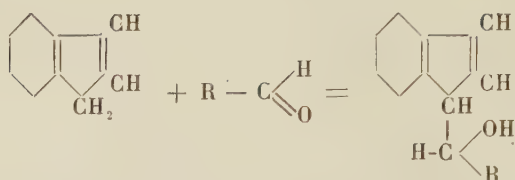
benzoïque $C_6H_5 - C \begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$; les aldéhydes *extranucléaires* portent le

groupement fonctionnel -CHO sur une chaîne latérale, comme c'est le cas pour l'aldéhyde cinnamique par exemple : $C_6H_5-CH=CH-CHO$.

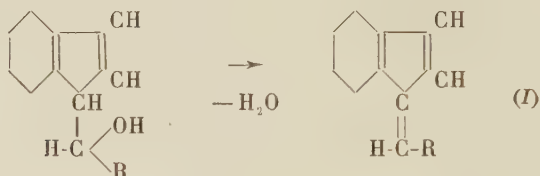
Ces règles, très simples, ont été proposées par M. GRIGNARD (Congrès de l'A. F. A. S., Toulouse 1910). Il est évident qu'elles s'appliqueront aux autres fonctions (doubles liaisons, alcools, cétones, acides, amines, etc.). Lorsque le groupement fonctionnel fait partie intégrante du noyau, on dira qu'il est *intranucléaire*. Par exemple dans les fulvènes :



il y a deux doubles liaisons intranucléaires et une double liaison nucléaire.



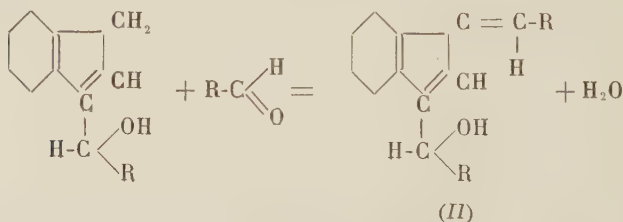
Ce benzofulvanol peut, ou bien se déshydrater, et conduire ainsi au benzofulvène :



ou bien, passer de la forme de dérivé α -indénique à la forme de dérivé γ :



et cette dernière forme, grâce à son CH_2 compris entre deux doubles liaisons, peut se condenser avec une nouvelle molécule d'aldéhyde par élimination d'une molécule d'eau :



Thiele a isolé, dans la plupart des cas, un mélange des corps (I) et (II).

Ce mécanisme, imaginé par Thiele, n'a pu être démontré par ce savant, puisqu'il n'a jamais isolé de benzofulvanol.

Nous avons vérifié ce processus réactionnel, rappelons-le, en condensant le Diméthylbenzofulvanol avec l'aldéhyde benzoïque, sous l'influence de la potasse alcoolique. Mais, afin de bien montrer la généralité de cette réaction, j'ai effectué quelques autres condensations de ce type.

**Condensation des Benzofulvanols avec les Aldéhydes
sous l'influence des Alcoolates alcalins**

**γ (Hydroxybenzyl) Phénylbenzofulvène
ou Hydroxybenzylbenzylidèneindène**

Je n'ai pu amener à cristallisation le Phénylbenzofulvanol obtenu par condensation du benzaldéhyde avec le magnésien de l'Indène. Mais la réaction suivante montre nettement que l'huile obtenue est constituée en majeure partie par le carbinol.

11 gr. 1 de Phénylbenzofulvanol et 5 gr. 3 de benzaldéhyde sont traités par une solution de 0 gr. 3 de sodium dans 10 gr. d'alcool méthylique. Au bout de douze heures, tout est pris en masse. On lave à l'alcool et on fait recristalliser dans la benzine bouillante. On obtient, avec un rendement de 80 %, le γ (hydroxybenzyl) Phénylbenzofulvène, aiguilles jaunes, fusibles à 146°, identique à celui obtenu par Thiele (1) par condensation directe du benzaldéhyde et de l'indène.

Ether chlorhydrique

Afin de mieux caractériser le composé obtenu dans l'opération précédente, j'en ai préparé son éther chlorhydrique.

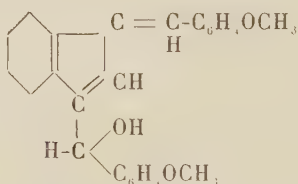
(1) *D. ch. G.*, 1900, p. 3395.

Thiele a obtenu le chlorure de l'hydroxybenzylbenzylidène-indène en traitant le carbinol par le chlorure d'acétyle.

J'ai substitué à ce procédé, le suivant, beaucoup plus pratique : le carbinol est dissous dans deux fois son poids d'éther anhydre et la solution saturée par du gaz chlorhydrique pur et sec. La solution étherée est lavée au bicarbonate de soude, séchée sur sulfate de soude anhydre, puis filtrée. Après concentration convenable, de gros prismes d'un jaune magnifique se forment et fondent à 111°, comme le chlorure de Thiele. Le point de fusion, pris sur un mélange des chlorures préparés par les deux procédés, ne subit pas de dépression. Il y a donc identité.

Il y a lieu de faire observer que, dans ces conditions, le système de doubles liaisons conjuguées n'additionne pas d'acide chlorhydrique.

γ (Hydroxyanisyl) Paraméthoxyphénylbenzofulvène
ou Hydroxyanisylanisylidèneindène



6 gr. de paraméthoxyphénylbenzofulvanol et 3 gr. 4 d'anisaldéhyde sont dissous dans 50 cc d'alcool méthylique. On ajoute peu à peu 7 gr. de potasse dissoute dans 25 cc d'alcool. Au bout d'une heure, il précipite une huile rougeâtre qui ne tarde pas à se concréter. Le produit est essoré et recristallisé dans l'alcool méthylique bouillant ; la solution abandonne un premier dépôt, fusible à 120°, identifié avec le Paraméthoxyphénylbenzofulvène de Thiele. Nous observons donc, dans ces conditions, l'action déshydratante de la potasse.

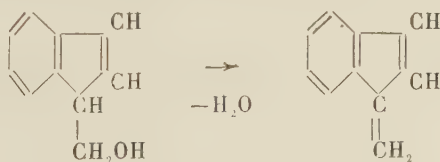
Mais un second dépôt donne un produit également jaune, mais qui réagit sur un organomagnésien, ce qui indique la présence de l'hydroxyle. Recristallisé, ce composé fond à 141-142°, et a été identifié, par la preuve du mélange, avec l'hydroxyanisylanisylidèneindène, déjà décrit par Thiele⁽¹⁾.

Le fait que Thiele obtient, à côté du benzofulvène — par le mécanisme que nous venons de démontrer — un produit de condensation plus avancée, diminue le rendement en hydrocarbure coloré. Mais il y a plus : Thiele n'a pu réussir à condenser les aldéhydes aliphatiques et les cétones avec l'indène, de sorte que la question se posait de déshydrater les Benzofulvanols décrits dans le Chapitre II de la Deuxième Partie, pour obtenir les Benzofulvènes correspondants.

Nous avons vu que le magnésien de l'Indène se condense avec les aldéhydes gras, les aldéhydes aromatiques, les cétones grasses et les cétones aromatiques, de sorte que, *a priori*, nous pouvons obtenir tous les types possibles de Benzofulvènes mono ou disubstitués. Nous verrons que l'expérience a très largement confirmé ces prévisions.

Benzofulvène

Nous avons obtenu, par condensation du magnésien de l'Indène avec l'aldéhyde formique, le Benzofulvanol avec un rendement de 85 %. Ce benzofulvanol doit nous conduire, par déshydratation, au Benzofulvène lui-même :



(1) *Ann. chem.*, 1906, t. 347, p. 249.

Mais ce carbinol se polymérise sous l'influence des déshydratants les plus divers. C'est en vain que nous avons essayé le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, le bisulfate de potasse, l'acide oxalique, dans des conditions de concentration et à des températures les plus variées; toujours nous n'obtenions qu'une masse résineuse.

C'est la méthode de déshydratation catalytique de Senderens ⁽¹⁾ sur l'alumine, dans des conditions un peu particulières, qui m'a conduit au but.

Dans un petit ballon de Würtz, d'une vingtaine de grammes, on place le Benzofulvanol fraîchement distillé et on ferme par un bouchon portant un thermomètre et une « rentrée d'air » alimentée par de l'hydrogène. La tubulure latérale du ballon de Würtz, longue seulement de cinq centimètres et horizontale, est reliée par un bouchon de liège à un tube en verre alumineux, tel que ceux que l'on emploie pour les combustions organiques, long de 30 centimètres. A l'autre extrémité du tube alumineux, on place un tube à dégagement recourbé à angle droit, relié à un autre petit ballon de Würtz, qui sert de récepteur et dont la tubulure latérale est mise en communication avec une trompe à eau.

Dans le tube en verre d'Iéna, on a mis de l'alumine hydratée, exempte d'alcalis.

On porte ce tube à 250° environ, et on procède à une simple distillation dans le vide, sous 15 à 20 ^m/_m. Les vapeurs de Benzofulvanol, passant sur l'alumine, se déshydratent, et le liquide distillé est coloré en beau jaune d'or. Il cristallise immédiatement dans le ballon récepteur. Rapidement essoré entre deux feuilles de papier filtre, il se présente sous forme de paillettes jaune-verdâtre, fusibles à 37°, à odeur de naphthaline, dont il est, notons-le en pas-

(¹) *Bul. Soc. Chim.*, 1908, p 197.

sant, un isomère. Redistillé, il passe à 95-97° dans un vide de 17^{mm}.

Ce produit fixe avidement le brome et ne réagit plus sur un organomagnésien. Il absorbe rapidement l'oxygène. Aussi, aussitôt essoré, doit-il être mis dans le vide sulfurique. Sa tension de vapeur est considérable, et l'on voit bientôt l'acide sulfurique prendre une jolie teinte rouge par suite de la distillation de l'hydrocarbure.

Le Benzofulvène, même dans le vide sulfurique, se polymérise en deux heures et donne une masse vitreuse, extrêmement dure, d'un beau jaune, rappelant la colophane. Ce polymère, chauffé, prend une teinte jaune de plus en plus foncée, qui vire au rouge-brun. Au voisinage de 180°, il devient pâteux, sans fondre nettement.

L'analyse a porté sur ce polymère. Elle nous a toujours donné des nombres trop faibles pour le carbone : cela tient à l'avidité du Benzofulvène pour l'oxygène.

ANALYSE

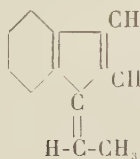
Substance = 0^{gr}. 2637 ; CO₂ = 0^{gr}. 9011 ; H₂O = 0^{gr}. 1569

	Calculé pour C ₁₀ H ₈	Trouvé
C %	93,8	93,2
H %	6,2	6,6

La cryoscopie du monomère n'a pu être faite, étant donnée son altération rapide. La grandeur moléculaire du polymère n'a pu également être déterminée, parce qu'il est pratiquement insoluble dans le benzène, l'acide acétique et le bromure d'éthylène.

BENZOFULVÈNES MONOSUBSTITUÉS

Méthylbenzofulvène



Ce carbure a été préparé, comme le Benzofulvène, par déshydratation du Méthylbenzofulvanol sur de l'alumine chauffée à 250° environ, dans le vide. Le rendement est de 80 %. Le reste est perdu dans les rectifications successives et déjà dans la préparation elle-même. Il est évident que si, au lieu d'opérer sur 10 grammes, comme je l'ai fait, on effectuait la déshydratation sur une plus grande portion, le rendement s'élèverait sensiblement par suite de la diminution de perte relative.

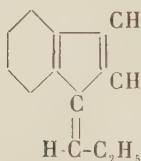
Le Méthylbenzofulvène constitue un liquide mobile, jaune d'or, $E = 119-121^\circ$, sous $17^{\text{ mm}}$, à odeur rappelant celle de la naphthaline. Il est très volatil, comme le Benzofulvène lui-même, partage encore avec lui la propriété de s'oxyder facilement; par contre, il se polymérise moins facilement que le Benzofulvène.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 3206 ; CO₂ = 1^{gr.} 0864 ; H₂O = 0^{gr.} 2162

	Calculé pour C ₁₁ H ₁₀	Trouvé
C %.....	92,9	92,4
H %.....	7,1	7,5

Ethylbenzofulvène



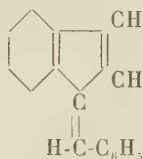
Ce terme a été obtenu de la même façon que les précédents. L'Ethylbenzofulvène constitue un liquide jaune d'or, bouillant à 140-141°, sous $20^{\text{ mm}}$; il est nettement moins oxydable et polymérisable que les termes inférieurs.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}.2038 ; CO₂ = 0^{gr}.6876 ; H₂O = 0^{gr}.1514.

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₂	Trouvé
C %.....	92,3	92,0
H %.....	7,7	8,2

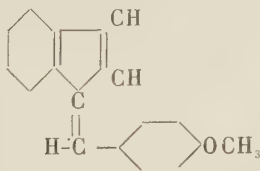
Phénylbenzofulvène



Etant donnés les points d'ébullition des Benzofulvanols substitués par des radicaux aromatiques, je ne leur ai point appliqué la méthode de déshydratation précédente.

Le Phénylbenzofulvanol a été traité par l'acide chlorhydrique bouillant à point fixe, jusqu'à ce que le liquide atteigne 108°. On obtient ainsi un mélange de chlorure et d'hydrocarbure. Pour obtenir le Phénylbenzofulvène pur, on traite au bain-marie, pendant une heure, ce mélange par trois ou quatre fois son poids de pyridine. On jette le produit sur de la glace additionnée d'acide sulfurique; l'hydrocarbure cristallise. Recristallisé dans la ligroïne ou l'alcool méthylique, il fond à 88°. Il a été identifié, par la preuve du mélange, avec le Phénylbenzofulvène de Thiele (¹). C'est un corps d'un beau jaune de chrome.

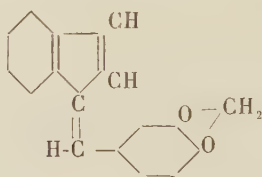
Paraméthoxyphénylbenzofulvène



(¹) *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 3395.

Ce composé a déjà été préparé par Thiele (1). On peut l'obtenir de la façon suivante : 10 gr. de Paraméthoxyphénylbenzofulvanol sont dissous dans 200 cc d'alcool méthylique ou éthylique. On ajoute à cette solution bouillante 20 à 30 cc d'acide chlorhydrique concentré; et on maintient une heure à l'ébullition, au bain-marie. Une huile rougeâtre se dépose et ne tarde pas à se concréter. On essore et on fait recristalliser dans l'alcool. On obtient, avec un rendement de 90 %, de très jolies aiguilles, d'un beau jaune, fusibles à 118-120°. Ce même carbure peut être obtenu, comme nous l'avons vu, par action de la potasse sur le carbinol correspondant.

Méthylènedioxy-3-4 Phénylbenzofulvène



Cet hydrocarbure, encore inconnu, a été préparé par déchlorhydratation, au moyen de la pyridine, du chlorure du Méthylènedioxy-3-4 Phénylbenzofulvanol. La technique est la même que dans le cas du Phénylbenzofulvène (page 131).

Le Méthylènedioxy-3-4 Phénylbenzofulvène est un joli produit d'un jaune légèrement orangé. Il est soluble dans la plupart des dissolvants habituels : benzine, chloroforme, éther. Recristallisé de l'alcool méthylique, il fond à 113-114°.

(1) *Ann. Chem.*, 1906, t. 347, p. 249.

ANALYSE

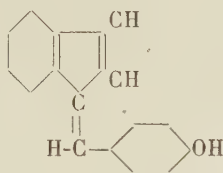
Substance = 0^{gr.}2052 ; CO₂ = 0^{gr.}6138 ; H₂O = 0^{gr.}0932.

	Calculé pour C ₁₁ H ₁₂ O ₂	Trouvé
C %.....	82,2	81,6
H %.....	4,8	5,0

Orthohydroxyphénylbenzofulvène

Tous les essais en vue d'obtenir ce carbure ont échoué. L'orthohydroxyphénylbenzofulvanol, sous l'action des déshydratants, se résinifie (*page 54*).

Parahydroxyphénylbenzofulvène

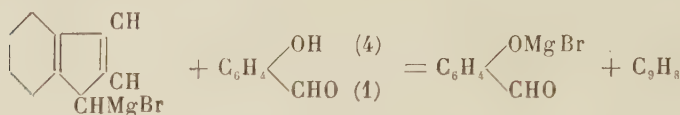


L'aldéhyde parahydroxybenzoïque, condensé avec le magnésien de l'Indène, conduit directement au parahydroxyphénylbenzofulvène. Cela tient à ce que cette réaction ne s'effectue qu'au bain-marie bouillant. Dans ces conditions, l'alcool transitoirement formé est déshydraté.

Le magnésien indénique, simplement refroidi à 0°, est mis sur l'agitateur. On introduit peu à peu, dans une molécule de magnésien, une demi-molécule d'aldéhyde parahydroxybenzoïque dissous dans son volume d'éther.

Le précipité microcristallin du magnésien est remplacé par un précipité floconneux, beaucoup plus ténu. On agite encore deux heures après avoir introduit tout l'aldéhyde, puis on prélève un petit échantillon. On retrouve, après traitement, l'aldéhyde inaltéré. Dans ces conditions de température, le magnésien de l'indène a simplement rem-

placé l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle phénolique par le groupement —Mg Br :



Pour réaliser la réaction sur le groupement aldéhydique, on chauffe trois heures au bain-marie bouillant. On hydrolyse ensuite sur de la glace, on dissout la magnésie par l'acide chlorhydrique dilué. La solution étherée, jaune-verdâtre, a été agitée à plusieurs reprises avec une solution de soude à 10 %. La solution alcaline est fortement colorée en vert. Elle abandonne peu à peu un produit bien cristallisé en jolies paillettes vert-jaune, et qui est le phénate du parahydroxyphénylbenzofulvène.

Ce dérivé sodé est mis en suspension dans l'eau ; on neutralise par de l'acide chlorhydrique dilué. Au corps précédent succède un produit d'un beau jaune légèrement verdâtre. Rendement 62 %.

Recristallisé dans l'alcool aqueux, à chaud, il donne par refroidissement de jolies paillettes fusibles à 138-139°. La cristallisation par refroidissement de sa solution acétique fournit de longues aiguilles jaune-vert.

ANALYSE

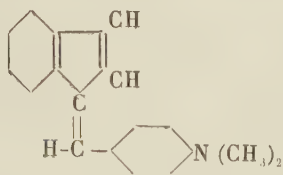
Substance = 0 gr. 2538 ; CO_2 = 0 gr. 8105 ; H_2O = 0 gr. 1224

	Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$	Trouvé
C %	87,4	87,1
H %	5,4	5,4

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 gr. 2841	Poids moléculaire	
Dissolvant 22 gr. 2876	Calculé	Trouvé
Abaissement 0° 30	220	208

Paradiméthylaminophénylbenzofulvène



Le diméthylparaminobenzaldéhyde ne réagit pas sur le magnésien de l'indène à la température ordinaire. Mais, si on l'introduit dans le magnésien chauffé à 90°, la réaction a lieu. On la complète en maintenant cette température deux heures encore après avoir terminé l'introduction de l'aldéhyde.

Le produit de la réaction est versé sur de l'eau glacée, et la magnésie dissoute par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque. La solution étherée, lavée à plusieurs reprises à l'eau, séchée sur sulfate de soude, donne, après concentration au bain-marie, un corps bien cristallisé. Recristallisé dans l'alcool méthylique, il se présente sous forme de petits cristaux jaune-orangé, fusibles à 163°. Rendement : 65 %.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 1640 ; CO₂ = 0^{gr.} 5250 ; H₂O ; 0^{gr.} 1090.

	Calculé pour C ₁₈ H ₁₇ N	Trouvé
C %.....	87,5	87,3
H %.....	6,9	7,3

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr.} 3120	Poids moléculaire	
Dissolvant 20 ^{gr.} 322	Calculé	Trouvé
Abaisssement 0°29	247	259

C'est donc bien le diméthylparaminophénylbenzofulvène qui résulte de la déshydratation de l'alcool correspondant, instable à sa température de formation.

En résumé, on peut, à l'heure actuelle, et grâce à la

méthode magnésienne, obtenir les benzofulvènes monosubstitués par un radical gras ou aromatique. Jusqu'à ce travail, on ne pouvait préparer que les benzofulvènes monosubstitués aromatiques, parce que, dans la méthode de Thiele, l'alcali employé condensait et polymérisait les aldéhydes gras lorsqu'on essayait de les faire réagir sur l'Indène.

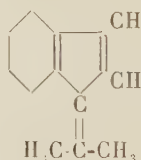
Mais si la méthode magnésienne est la seule qui donne accès aux Benzofulvènes monosubstitués gras, elle est préférable encore, je crois, à la méthode de Thiele pour l'obtention des Benzofulvènes substitués par un radical aromatique.

En effet, la déshydratation de l'arylbenzofulvanol conduit uniquement au fulvène correspondant, tandis que, comme nous l'avons vu (*page 124*), la formation du fulvène par la méthode de Thiele s'accompagne généralement de produits de condensation plus avancée et, dans bien des cas, difficiles à séparer du carbure coloré.

BENZOFULVÈNES DISUBSTITUÉS

Enfin, la méthode magnésienne donne accès aux Benzofulvènes disubstitués, tous encore inconnus jusqu'à présent. J'ai pu obtenir des benzofulvènes substitués par des radicaux aliphatiques, arylaliphatiques et diaryliques.

Diméthylbenzofulvène



L'acide bromhydrique bouillant à point fixe donne, avec le diméthylbenzofulvanol, un mélange d'hydrocarbure et de bromure (*page 58*).

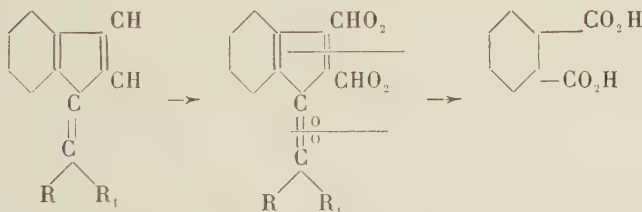
Pour obtenir le diméthylbenzofulvène pur, on traite le mélange par de la pyridine, au bain-marie. La liqueur est ensuite versée sur de l'eau sulfurique glacée, le produit extrait à l'éther. Après avoir lavé au bicarbonate, à l'eau, et séché sur sulfate de soude anhydre, on isole, à la distillation, une huile jaune d'or, bouillant nettement à 129-130°, sous 8^{m/m}, qui ne cristallise pas par refroidissement à -20°.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}.2326 ; CO₂ = 0^{gr}.7860 ; H₂O = 0^{gr}.1650

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₂	Trouvé
C %.....	92,3	91,8
H %.....	7,7	7,9

On pouvait facilement prévoir que les benzofulvènes oxydés par le permanganate de potassium concentré donneraient, dans une première phase, de l'acide phtalique et la molécule carbonylée correspondante :



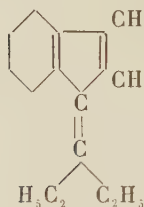
puis que l'acide phtalique formé s'oxyderait à son tour pour donner de l'acide phtalique.

A titre d'exemple, j'ai oxydé le Diméthylbenzofulvène. Il m'a donné de l'acétone et de l'acide phtalique.

L'acétone a été caractérisée par son point d'ébullition, son odeur, sa transformation en iodoforme, et par son action sur le nitroprussiate de soude.

L'acide phtalique obtenu fond à 213°, et se transforme en anhydride fusible à 128°.

Diéthylbenzofulvène



Cet hydrocarbure s'obtient par distillation du diéthylbenzofulvanol, sous un vide de 3 à 4 centimètres de mercure. Dans ces conditions, l'alcool se déshydrate en majeure partie.

Pour purifier l'hydrocarbure, je l'ai redistillé sur un peu de sodium. Il passe nettement à 140-142°, sous 15 ^m/m. Le sodium provoque une résinification partielle et fait tomber le rendement, de 80 % en produit brut, à 65 % en produit pur.

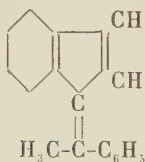
Un autre procédé, qui donne immédiatement un produit pur, consiste à traiter le diéthylbenzofulvanol par son poids d'acide formique cristallisable, au bain-marie, pendant un quart d'heure. La liqueur prend une jolie teinte vert-émeraude. On traite par l'eau, épuise à l'éther, lave la solution étherée au bicarbonate de soude, ce qui provoque la disparition de la teinte verte. Puis la liqueur, séchée sur sulfate de soude, est filtrée. Le Diéthylbenzofulvène constitue un liquide jaune clair, avec une pointe de vert.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2497 ; CO₂ = 0 gr. 8322 ; H₂O = 0 gr. 2066

	Calculé pour C ₁₄ H ₁₆	Trouvé
C %.....	91,3	90,9
H %.....	8,7	9,1

Méthylphénylbenzofulvène



10 gr. de chlorure du Méthylphénylbenzofulvanol sont dissous dans la pyridine, et la solution est abandonnée 24 heures à la température du laboratoire. La liqueur est ensuite versée sur de l'eau sulfurique glacée. Un produit jaune, légèrement orangé, cristallise. Recristallisé de l'alcool méthylique plusieurs fois, il fond constamment à 70°.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2796 ; CO_2 = 0 gr. 9606 ; H_2O = 0 gr. 1709

	Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$	Trouvé
C %.....	93,6	93,7
H %.....	6,4	6,8

CRYOSCOPIE DANS L'ACIDE ACÉTIQUE

Substance 0 gr. 4012	Poids moléculaire	
Dissolvant 26 gr. 433	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°28	218	211

Si nous partons du Méthylphénylbenzofulvanol lui-même et que nous le traitons à chaud, par l'acide chlorhydrique bouillant à point fixe, dans les conditions de la méthode de Norris (*page 58*), on obtient un produit incolore, qui, recristallisé dans l'alcool méthylique bouillant, précipite par refroidissement, en paillettes incolores, fusibles à 80°.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2202 ; CO_2 = 0 gr. 7570 ; H_2O = 0 gr. 1180

	Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$	Trouvé
C %.....	93,6	93,76
H %.....	6,4	6,0

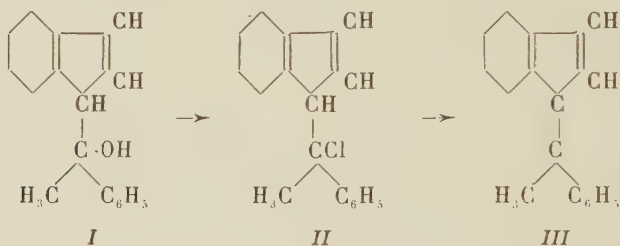
CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr.} 4923	Poids moléculaire
Dissolvant 21 ^{gr.} 5740	Calculé Trouvé
Abaissement 0°53	218 204

C'est donc un isomère incolore du méthylphénylbenzofulvène.

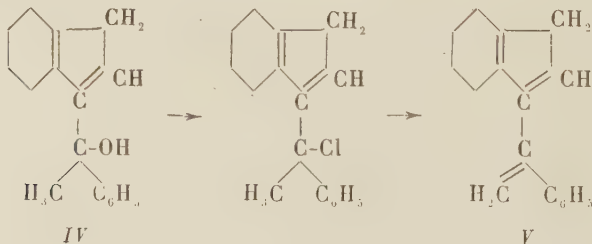
On peut expliquer leur genèse par les considérations suivantes :

Le chlorure du méthylphénylbenzofulvanol, préparé à froid, possède, vraisemblablement, la constitution que voici (*Formule II*) :

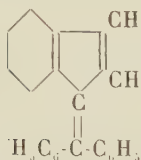


Traité également à froid par la pyridine, il conduit au fulvène : l'atome d'hydrogène situé au carbone le plus substitué s'éliminant avec l'atome de chlore (*Form. III*).

Dans le second cas, au contraire, la chaleur isomérisé l'alcool (*Form. IV*), le chlorure se forme, mais perd immédiatement de l'acide chlorhydrique, et l'atome de chlore ne peut s'éliminer qu'avec un atome d'hydrogène du groupe CH_2 (*Form. V*) :



Diphénylbenzofulvène



Cet hydrocarbure s'obtient avec une grande facilité et avec un rendement sensiblement quantitatif. Il suffit de dissoudre le Diphénylbenzofulvanol dans l'alcool à 90° et d'ajouter à la solution bouillante de l'acide chlorhydrique commercial jusqu'à ce que la liqueur commence à louchir.

On chauffe une demi-heure. Il se dépose une huile rouge-orangé qui cristallise au refroidissement. Le produit est dissous dans l'alcool méthylique bouillant ou mieux dans la benzine à l'ébullition. Il précipite en jolies aiguilles jaune-orangé, fusibles à 111-112°.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2575 ; CO_2 = 0 gr. 8925 ; H_2O = 0 gr. 1385.

	Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{16}$	Trouvé
C %.....	94,3	94,3
H %.....	5,7	5,95

Le Diphénylbenzofulvène oxydé par le permanganate de potassium donne de la benzophénone $E = 165-167^\circ$, sous 12 m/m, et $F = 51^\circ$, puis de l'acide phtalique fusible à 213° , et transformable en anhydride fusible à 128° . Comme procédé accessoire de contrôle, j'ai chauffé une trace de cet acide phtalique avec une trace également de diéthylméta-minophénol sur la flamme d'un bec Bunsen, dans un tube à essai. On reprend par l'eau alcaline et on obtient la

rhodamine, dont la teinte est bien identique à celle de la rhodamine préparée dans les mêmes conditions, à partir de l'acide phtalique commercial.

Diphénylènebenzofulvène

J'ai tenté de préparer ce benzofulvène, à partir du Diphénylènebenzofulvanol; mais tous mes essais ont échoué.

Nous avons vu que l'acide chlorhydrique, soit à froid, soit à chaud, ne réagit en aucune façon sur le Diphénylènebenzofulvanol, et que l'acide formique le résinifie (*page 80*).

Le chlorure de zinc, à 70°, résinifie également le carbinol.

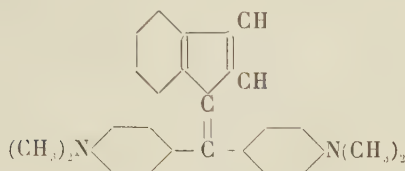
Le perchlorure de phosphore donne un produit chloré bien cristallisé, mais qui réagit encore sur un organomagnésien, ce qui indique que l'hydroxyle subsiste. Du reste, le rendement en produit cristallisé est dérisoire, et il se forme surtout des résines.

J'ai alors tenté de déshydrater ce carbinol par la méthode magnésienne, appliquée avec tant de succès par Klages ⁽¹⁾ à la préparation des styrolènes substitués. Le diphénylènebenzofulvanol est introduit dans deux molécules d'éthylbromure de magnésium. On ajoute du xylène, distille l'éther, et on porte le ballon à 140°. Cette température est maintenue trois heures. On retrouve une portion de l'alcool inaltéré et un peu de résines.

La méthode de déshydratation catalytique de Sendrens, qui nous a si bien réussi dans le cas des Benzofulvènes monosubstitués par un radical gras, n'est pas applicable ici, étant donnée la condensation de la molécule en carbone. A la température d'ébullition, le produit se résinifie.

(1) *D. ch. G.*, 1902, p. 2634.

Paratétraméthyldiaminodiphénylbenzofulvène



Ce dérivé a été obtenu par action directe de la cétone de Michler sur le magnésien de l'indène.

La cétone de Michler, bien sèche, est introduite par petites portions dans le magnésien chauffé à 100°. Il se forme un dépôt et la liqueur se colore en rouge-verdâtre. On maintient à 100°, pendant deux heures. On verse ensuite sur de la glace; on dissout la magnésie par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque. La solution éthéro-toluénique est lavée à plusieurs reprises à l'eau, séchée sur sulfate de soude. Après élimination de l'éther, on obtient un dépôt cristallin constitué par de la cétone qui n'a pas réagi. Les eaux-mères abandonnent cependant un peu d'un produit rouge-brique, fondant à 185°. Traité par le brome en solution chloroformique, il développe une magnifique coloration vert-émeraude, fugace d'ailleurs.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}.4624; CO₂ = 0^{gr}.5052; H₂O = 0^{gr}.1038.

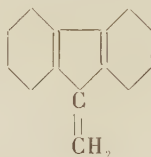
	Calculé pour C ₂₆ H ₂₆ N ₂	Trouvé
C°/°	85,2	85,0
H°/°	7,1	7,1

CHAPITRE III

Dibenzofulvènes

Nous avons vu, dans notre Historique, que les Dibenzofulvènes étaient les premiers des hydrocarbures colorés connus.

A ce moment, nous n'avons pas décrit le prototype :



bien que, dès 1904 ⁽¹⁾, Krische et Manchot firent connaître un hydrocarbure auquel ils assignent cette formule de constitution.

Mais le mode de préparation de ce carbure, ainsi que quelques-unes de ses propriétés chimiques, laissent quelques doutes sur la formule structurale proposée. Sa couleur même ne répond pas aux qualités que la théorie prévoit pour cet hydrocarbure.

En effet, Manchot et Krische préparent l'hydrocarbure $C_{14}H_{10}$ en chauffant la Bidiphénylèthiopinacone à haute température, soit seule, soit en présence de cuivre ou d'oxyde de plomb, ou bien encore en distillant, à haute température, du fluorène ou du dibiphénylène sur de l'oxyde de plomb.

Comme on le voit, ces modes de préparations ne permettent pas d'expliquer simplement la genèse de cet hydrocarbure. Il y a un bouleversement profond de la molécule.

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 1904, t. 337, p. 196.

D'autre part, ce carbure $C_{11}H_{10}$ oxydé par l'acide chromique en milieu acétique, ne donne pas de fluorénone, mais un produit jaune, fusible à 103° , non étudié, et, lorsque l'on hydrogène le Dibenzofulvène de Manchot et Krische, par la méthode de Sabatier et Senderens, il ne donne pas du méthylfluorène, mais du fluorène ⁽¹⁾.

Du point de vue de la couleur, il serait bien étonnant que le Dibenzofulvène fut vraiment rouge, alors que tous ses dérivés sont, ou bien incolores, ou bien seulement jaunes en solution, à l'exception, bien entendu, du Diphénylènedibenzofulvène ou Dibiphénylénéthène qui, lui, a des raisons spéciales pour être coloré.

De plus, Daufresne ⁽²⁾, qui a réalisé la synthèse du Méthylfluorénol par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la fluorénone, a essayé de déshydrater cet alcool et a obtenu un hydrocarbure incolore, qui fixe lentement le brome, mais dont il a eu trop peu pour poursuivre l'étude. Les conditions de préparation de ce carbure : action de l'acide chlorhydrique sur le carbinol en solution acétique bouillant, laissent supposer que l'hydrocarbure que Daufresne a entrevu est véritablement le Dibenzofulvène.

Afin de jeter quelque lumière sur ce point, j'ai tenté la synthèse du Dibenzofulvène, par deux voies différentes, mais sans succès.

D'une part, je n'ai pu, jusqu'à présent, isoler le produit de condensation de l'aldéhyde formique avec le magnésien du fluorène.

D'autre part, le Méthylfluorénol, si difficile à déshydrater, comme l'a montré Daufresne, se polymérise lorsqu'on le fait passer, en se servant du vide, sur de l'alumine chauffée à 250° .

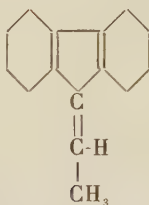
⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 1904, t. 337, p. 196.

⁽²⁾ *Bul. Soc. Chim.*, 1907, p. 1235.

Cependant, nous nous proposons de revenir prochainement sur cette question.

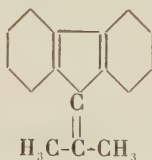
A titre d'exemple d'obtention, par notre méthode, de dibenzofulvène monosubstitué par un radical gras, j'ai préparé le Méthyldibenzofulvène. Mais il est évident qu'il sera toujours plus simple de le préparer par déshydratation de l'Ethylfluorénol, comme l'ont fait Ullmann et Wursterberger⁽¹⁾, puis Daufresne⁽²⁾

Méthyldibenzofulvène



Lorsque l'on soumet, pendant une heure, le Méthyldibenzofulvanol en solution acétique bouillante à l'action de l'acide chlorhydrique concentré, il se déshydrate et donne le Méthyldibenzofulvène, qui ne réagit plus sur un organomagnésien, fixe le brome et fond à 104°, comme celui des auteurs précités.

Diméthyldibenzofulvène



Ce composé, jusqu'alors inconnu, a été préparé par

(¹) *D. ch. G.*, 1905, t. 38, p. 4105.

(²) *Bul. Soc. Chim.*, 1907, p. 1233.

action de la pyridine sur le chlorure du Diméthyl dibenzofulvanol.

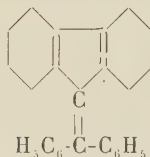
3 gr. d'éther chlorhydrique sont dissous dans 10 gr. de pyridine, et la solution est chauffée une heure au bain-marie. Après refroidissement, on verse sur de l'eau sulfurique glacée. L'hydrocarbure cristallise. Essoré, séché, il est repris par la ligroïne 40-60° à l'ébullition, qui l'abandonne au refroidissement sous forme de fines aiguilles incolores à l'état pur, fusibles à 89°, et qui se colorent en jaune clair sous l'action de la lumière.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 1541 ; CO₂ = 0^{gr.} 5262 ; H₂O = 0^{gr.} 0980

	Calculé pour C ₁₆ H ₁₄	Trouvé
C°/.....	93,2	93,1
H°/.....	6,8	7,0

Diphényldibenzofulvène



Cet hydrocarbure a été obtenu par Kaufmann ⁽¹⁾, par action du chlorure de benzophénone sur le fluorène. Cet auteur avait décrit ce composé comme incolore ; mais, peu après, Klinger et Lonnes ⁽²⁾ ont montré que ses solutions étaient fortement colorées en jaune.

Je l'ai obtenu par action directe de la benzophénone sur le magnésien du fluorène. Pour que l'hydrocarbure prenne naissance, il faut opérer à 80° ; dans ces conditions, l'alcool tertiaire formé se déshydrate partiellement. Pour séparer

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 75.

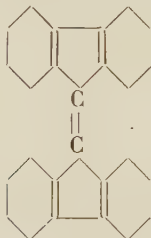
⁽²⁾ *D. Ch. G.*, 1896, t. 29, p. 739 et 2157.

les deux composés, on traite le mélange par la benzine, qui dissout moins facilement l'alcool.

Mais une préparation régulière du Diphényldibenzofulvène consiste à traiter le Diphényldibenzofulvanol par l'acide chlorhydrique, en milieu alcoolique bouillant.

Cet hydrocarbure possède les propriétés que lui ont découvertes Kaufmann, puis Klinger et Lonnes; nous avons terminé son identification en préparant son picrate fusible, comme celui de Kaufmann, à 197-198°.

Diphénylènedibenzofulvène
ou **Dibiphénylèneéthène**

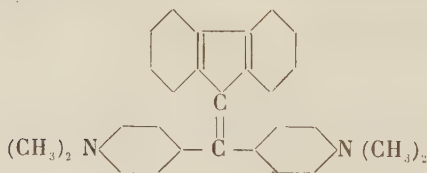


C'est le carbure bien connu de De la Harpe et Van Dorp, puis de Graebe.

Je l'ai obtenu en traitant le Biphénylènedibenzofulvanol par l'acide chlorhydrique aqueux, au sein de l'acide acétique bouillant. Il cristallise dans l'acide acétique ou dans l'alcool en aiguilles d'un rouge éclatant, fusibles à 189-190° (*non cor.*).

On peut encore l'obtenir par action de la pyridine à chaud, sur le chlorure du Diphénylènedibenzofulvanol.

Tétraméthyldiparaminodiphényldibenzofulvène



On obtient ce composé par action directe de la cétone de Michler sur le magnésien du fluorène, chauffé à 120°.

La cétone, bien sèche, est introduite par petites portions dans le magnésien, et la température de 120° est maintenue pendant deux heures encore après l'introduction de la cétone. L'hydrolyse a été faite sur de l'eau glacée et la magnésie dissoute par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque. La solution étherée, lavée d'abord à l'eau, a été épuisée par de l'acide chlorhydrique dilué. On met le tétraméthyldiparaminodiphényldibenzofulvène en liberté en alcalinisant la solution acide. Après recristallisation dans la benzine, il se présente sous forme de petits cristaux jaunes, légèrement orangés, fusibles à 215-217° (*non cor.*).

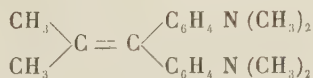
ANALYSE

Substance = 0^{gr}. 3102 ; CO₂ = 0^{gr}. 9794 ; H₂O = 0^{gr}. 1927

	Calculé pour C ₃₀ H ₂₈ N ₂	Trouvé
C / ^o	86,53	86,11
H / ^o	6,73	6,90

Ce composé se comporte d'une façon curieuse vis-à-vis du brome. Traité en solution chloroformique par une goutte de brome, il se développe immédiatement une coloration violette extrêmement intense, mais très fugace. Peu après, en effet, la liqueur devient incolore.

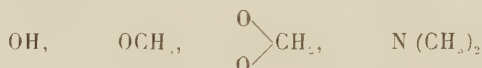
Cette même coloration s'observe quand on traite le produit, en solution alcoolique, par une trace d'acide acétique. Des colorations analogues, produites par l'acide acétique, ont été observées par M. Lemoult (1) sur des combinaisons du même type, par exemple sur le tétraméthyldiaminodiphényldiméthyléthène :



(1) *Bul. Soc. chim.*, 1912, p. 976.

REMARQUE. — Les fulvènes, benzofulvènes, dibenzofulvènes que j'ai préparés, sont des hydrocarbures colorés, mais ne sont pas des matières colorantes ; ils ne teignent pas les fibres.

Mais il convenait d'essayer si les fulvènes substitués par des auxochromes



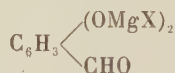
possèdent la propriété de teindre.

Les essais de teinture ont été faits au laboratoire de matières colorantes, dirigé par M. Guyot. L'expérimentation a porté sur le parahydroxyphénylbenzofulvène, le diméthylaminophénylbenzofulvène et le tétraméthyldiaminodiphényldibenzofulvène.

Le parahydroxyphénylbenzofulvène, dissous dans une solution aqueuse de soude et reprécipité par l'acide acétique, ne teint pratiquement pas des bandelettes de coton mordancé en oxydes très variés. Cependant, en milieu légèrement ammoniacal, on observe une teinture jaune sur mordants de Cobalt, Zircane, Fer, Chrome, Bismuth. Mais cette teinture, déjà bien faible, ne résiste pas à un lavage acide, sauf cependant la teinture sur Bismuth, qui reste d'un jaune pâle bien net.

Ces résultats ne doivent pas nous surprendre. On sait, en effet, d'après la règle de Liebermann et Kostaneski, qu'un colorant hydroxylé ne teint bien que s'il possède deux hydroxyles en ortho dans sa molécule.

J'ai tenté la synthèse d'un tel composé par action de l'aldéhyde protocatéchique sur le magnésien de l'indène. Mais, comme les deux hydroxyles réagissent d'abord sur l'organométallique pour donner :



On se trouve en présence d'un complexe insoluble qui ne réagit plus sur une nouvelle molécule de magnésien, même à haute température.

Le tétraméthyldiaminodiphényldibenzofulvène donne une vague teinture jaune sur du coton mordancé en tannin émétique. Mais cette teinture ne résiste pas aux alcalis.

En résumé, les fulvènes plus ou moins substitués que j'ai fait connaître ne sont pas des matières colorantes intéressantes du point de vue tinctorial.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE

DES PRODUITS D'ADDITION DES COMPOSÉS INDÉNIQUES

CHAPITRE PREMIER

§ I. — Action de l'Hydrogène sur les Benzofulvanols

I. GÉNÉRALITÉS

Afin de montrer l'existence des doubles liaisons dans les Fulvanols étudiés dans la deuxième Partie de ce travail, je les ai traités par l'hydrogène.

L'expérimentation a porté sur les dérivés indéniques. Ils constituent en effet une série intermédiaire entre les dérivés du cyclopentadiène et du fluorène. Ils sont beaucoup plus maniables que les dérivés fulvéniques, tout en possédant les mêmes propriétés. Enfin, la double liaison indénique leur confère des propriétés que ne possèdent plus les composés dibenzofulvéniques.

Avant d'aborder l'étude des produits d'hydrogénation des Benzofulvanols, il convient d'indiquer les raisons qui m'ont guidé dans le choix de la méthode.

Le procédé au sodium et à l'alcool est tout à fait inapplicable aux Benzofulvanols, parce que ceux-ci se déshydratent souvent sous l'action des éthylates alcalins.

La méthode de Sabatier et Senderens, si féconde en résul-

tats, consiste à faire passer un mélange d'alcool réduit en vapeurs et d'hydrogène sur du nickel réduit à basse température, puis porté à 200-300°. Je n'ai pu appliquer la méthode de ces savants, parce que la température qu'elle nécessite exerce une action déshydratante sur les Benzofulvanols.

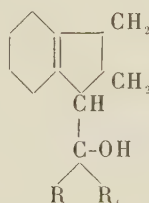
De plus, les termes supérieurs, bouillant très haut, se polymérisent facilement.

Il me restait alors les méthodes particulièrement douces basées sur l'emploi du noir de platine ou du palladium colloïdal comme catalyseurs d'hydrogénation.

Cette belle méthode ouvre, à l'heure actuelle, un vaste champ à l'activité des chimistes, et ces dernières années sont particulièrement fécondes en résultats ⁽¹⁾.

Ce procédé, déjà mis en œuvre dans le laboratoire de M. Grignard, par un de ses élèves, a permis à Bjelouss ⁽²⁾ de transformer des alcools éthyléniques en alcools saturés.

Les alcools du type :



n'étant pas encore connus, j'ai songé à les préparer en soumettant les Benzofulvanols à l'action de l'hydrogène en présence de noir de platine.

J'ai pu obtenir par ce procédé des alcools du type précé-

⁽¹⁾ Voir l'historique de WILLSTAETTER ET WASER, *D. Ch. G.*, **1910**, p. 1177, et **1911**, p. 3426, et celui de TAUB, *Zeit. f. angewandte chem.* **1911**, p. 145.

⁽²⁾ BJELOUSS, Thèse de Nancy, **1910**.

dent, dans lequel R et R₁ sont, soit des atomes d'hydrogène, soit des radicaux gras ou aromatiques.

Je les appellerai *Dihydrobenzofulvanols*.

Les réductions qui ont lieu en présence de métaux, telles que les réductions électrolytiques avec du Palladium, du Platine, du Nickel ou du Cobalt comme électrodes, ainsi que les réductions de Sabatier et Senderens, peuvent être, selon Fokin (¹), ramenées à la même cause : activité de l'hydrogène occlus soit lors de l'électrolyse, soit lors de la réduction des oxydes. Cette activité peut être expliquée par l'hypothèse de Van t'Hoff, qui admet que l'hydrogène qui s'échappe des hydrures métalliques transitoirement formés se trouve à l'état atomique et non sous forme de molécules.

Cette explication peut être, à mon sens, heureusement complétée par les idées de M. Guntz (²), qui admet que les métaux préparés dans certaines conditions existent sous la forme atomique et jouissent, par suite, de propriétés particulières. Ce n'est, du reste, pas une simple hypothèse ; en effet, Ramsay (³) a trouvé qu'à la température d'ébullition du mercure, l'étude des tensions de vapeur de ce liquide et de ses solutions métalliques montre que les métaux ont, en général, un poids moléculaire égal à leur poids atomique, ce qui indique que leurs molécules sont dissociées et se trouvent à l'état d'atomes dans le mercure.

L'étude des forces électromotrices des amalgames (⁴) vient confirmer ce résultat : donc, à la température ordinaire comme à 350°, les métaux dissous dans le mercure sont à l'état atomique.

M. Guntz a pensé qu'en éliminant le mercure des amal-

(¹) *Chem. Zeit.*, 1906, t. II, p. 759.

(²) *C. R.*, 1896, t. 122, p. 465.

(³) *Journ. Chem. Soc.*, 1889, p. 521.

(⁴) MEYER, *Zeit. f. phys. chem.*, 1891, t. 7, p. 477.

games à basse température, dans le vide, la désagrégation moléculaire du métal pourrait subsister, et qu'il serait ou bien à l'état atomique, ou bien seulement dans un état de polymérisation partielle, et cet état chimique, bien plus que la division du métal, explique l'énergie des réactions des métaux ainsi préparés.

Effectivement, les propriétés du manganèse obtenu à partir de son amalgame, du chrome et du molybdène sont beaucoup plus énergiques que celles de la poudre, aussi fine que possible, faite à partir du métal fondu.

C'est à un état de dépolymérisation semblable qu'on doit attribuer, selon M. Guntz, l'obtention des métaux pyrophoriques par réduction des oxydes à basse température.

C'est vraisemblablement aussi à cet état que le platine, obtenu par réduction de son chlorure, dans les conditions que nous allons indiquer, doit ses remarquables aptitudes réactionnelles.

II. PRÉPARATION DU CATALYSEUR ET DISPOSITIF.

J'ai préparé le noir de platine d'après la méthode de Lœw (¹). Une solution de chlorure de platine à 50 % est réduite par de la formaldéhyde à 40 %. A ce mélange, on ajoute en refroidissant et en agitant, une quantité de soude — dissoute dans très peu d'eau — égale au poids de chlorure de platine mis en œuvre. Le liquide, d'un noir de jais, est abandonné pendant douze heures. A ce moment, Lœw recommande de filtrer; mais, en fait, cette filtration est extrêmement pénible. Aussi, ai-je modifié la technique de la façon suivante: on rend la solution légèrement acide par de l'acide chlorhydrique dilué. On laisse reposer une heure ou deux. Le noir de platine flocule et peut alors être aisément filtré. On lave jusqu'à ce que les eaux de lavage

(¹) *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 289,

ne donnent plus la réaction du chlore, et on sèche le métal dans le vide sulfurique.

Ce noir de platine, préparé depuis une année, est encore, à l'heure actuelle, aussi actif qu'au premier jour. Mais il y a lieu de prendre quelques précautions au cours de sa manipulation et dans son emploi.

Il doit tout d'abord être conservé dans un exsiccateur bien fermé, en présence d'acide sulfurique, tant qu'il n'a pas été en service.

Pour l'hydrogénation, il est nécessaire d'employer des produits purs et en particulier exempts d'halogènes : ceux-ci constituent, en effet, des poisons pour le catalyseur.

Pour fixer 1/10 de molécule d'hydrogène, un gramme de noir de platine est une quantité largement suffisante pour les expériences que j'ai effectuées.

Si l'hydrogénation se ralentit par suite d'un empoisonnement partiel du ferment chimique, il suffit d'introduire une petite pincée de catalyseur. L'hydrogénation reprend immédiatement et on recommence la manœuvre s'il est nécessaire.

Il est prudent, pour conserver au noir sa longévité, de le maintenir sous l'éther. On opère très simplement de la façon suivante : l'hydrogénation terminée, on laisse reposer de façon à ce que le liquide qui contient en suspension le catalyseur devienne clair. On filtre. On lave à l'éther le flacon à hydrogénation et on laisse à nouveau reposer. Lorsque le platine est jugé suffisamment lavé, on le recouvre finalement d'une couche d'éther.

Enfin, j'ai encore observé qu'il vaut mieux laisser reposer quelques heures ou même un ou deux jours le catalyseur avant de le remettre en œuvre.

Dans ces conditions, j'ai augmenté progressivement le poids du catalyseur dans le flacon à hydrogénation ; mais les cinq grammes environ qui y sont actuellement ont suffi pour toutes les hydrogénations que je vais décrire et dont

certaines ont été plusieurs fois répétées. Le catalyseur est encore cependant très actif.

Pour procéder à une hydrogénation, 1/10 de molécule du composé est dissous dans environ 100 grammes d'éther, et la solution est mise dans un flacon à deux tubulures dont la tubulure inférieure porte un tube recourbé à angle droit. On introduit seulement ensuite le noir de platine. Il provoque souvent, en effet, l'inflammation de l'éther au goulot du flacon. Cette inflammation n'est en aucune façon dangereuse ; il suffit, pour l'éteindre, de poser le bouchon sur le flacon. Si l'on introduisait au contraire l'éther après avoir mis le noir de platine, il pourrait y avoir explosion dangereuse produite par l'inflammation du mélange d'air et d'éther.

Le flacon est maintenu horizontalement sur une machine à agiter. Le tube recourbé, porté par la tubulure voisine du fond, est mis en communication avec un gazomètre à hydrogène, au moyen d'un bon tuyau en caoutchouc. Le gazomètre est constitué très simplement de la façon suivante : un flacon de 4 à 5 litres porte une tubulure inférieure munie d'un tube à robinet. La tubulure supérieure porte deux tubes tous deux munis de robinets. L'un affleure le niveau inférieur du bouchon et se trouve en communication avec le flacon à hydrogénation ; l'autre, légèrement effilé, plonge de quelques centimètres seulement dans le flacon et se trouve relié à un tube qui amène de l'eau contenue dans un réservoir situé à cinq mètres environ de hauteur. De sorte que, par le jeu des robinets, on peut mettre l'hydrogène qui se trouve dans le gazomètre et dans la bouteille laboratoire en surpression d'une demi-atmosphère.

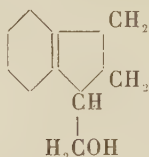
De plus, le gazomètre est gradué de 100 en 100^{cc}, de sorte qu'une simple lecture permet de se rendre compte de la marche de la réaction. Sur la fin de celle-ci, lorsque le niveau d'eau varie très peu, on se rend compte de la vitesse

d'absorption par les gouttes d'eau qui s'écoulent du tube effilé.

Pour mettre en marche, on élimine l'air du flacon à réaction en laissant passer l'hydrogène à vive allure pendant une minute. On ferme solidement le flacon par un bon bouchon de liège et, au moyen de la machine à agiter, on communique un mouvement de va-et-vient assez rapide.

III. DIHYDROBENZOFULVANOLS ET DIHYDROBENZOFULVÈNES

Dihydrobenzofulvanol



Dans ce cas, l'hydrogénation a porté sur 2/10 de molécule de Benzofulvanol et a duré 40 minutes.

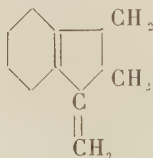
On obtient à la rectification un liquide incolore, assez fluide, bouillant à 134° sous 13^m/m. Il ne fixe plus le brome. Rendement 85 %.

ANALYSE

Substance = 0^{sr}. 3114 ; CO₂ = 0^{sr}. 9228 ; H₂O = 0^{sr}. 2333.

	Calculé pour C ₁₀ H ₁₂ O	Trouvé
C %.....	81,0	80,8
H %.....	8,1	8,3

Dihydrobenzofulvène



La déshydratation du Dihydrobenzofulvanol a été effec-

tuée sur l'alumine, exactement dans les mêmes conditions que pour le Benzofulvanol (*page 128*).

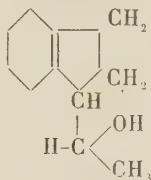
Le Dihydrobenzofulvène se présente sous forme d'un liquide incolore, à odeur forte, et se polymérisant beaucoup moins facilement que le Benzofulvène. Il bout à 91-93° sous 17^m/10.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}. 2209 ; CO₂ = 0^{gr}. 7452 ; H₂O = 0^{gr}. 1635.

	Calculé pour C ₁₀ H ₁₀	Trouvé
C %.....	92,3	92,0
H %.....	7,7	8,1

Méthyldihydrobenzofulvanol



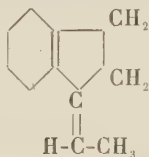
L'hydrogénation, faite sur 1/10 de molécule, a été réalisée en 25 minutes environ. Le Méthyldihydrobenzofulvanol distille à 134° sous 14^m/m. Il cristallise aussitôt et fond à 55°. Recristallisé de la ligroïne légère, il fond à 59-60°.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}. 3215 ; CO₂ = 0^{gr}. 9603 ; H₂O = 0^{gr}. 2612

	Calculé pour C ₁₁ H ₁₄ O	Trouvé
C %.....	81,5	94,2
H %.....	8,6	9,0

Méthyldihydrobenzofulvène



Le Méthyldihydrobenzofulvène a été obtenu de la même

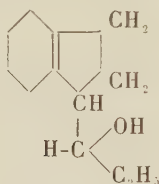
façon que son homologue inférieur. Il constitue un liquide assez fluide, à odeur forte ; il passe à 103-105° sous 17 ^m/m.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2361 ; CO₂ = 0 gr. 7925 ; H₂O = 0 gr. 1832

	Calculé pour C ₁₁ H ₁₂	Trouvé
C %.....	91,7	91,5
H %.....	8,3	8,6

Ethyldihydrobenzofulvanol



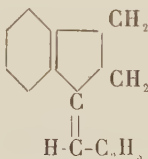
1/10 de molécule demande 30 minutes environ pour être hydrogéné. Le produit, incolore, ne fixe plus le brome et distille à 151° sous 18 ^m/m. Il cristallise aussitôt en jolis agglomérats d'aiguilles fusibles à 65-66°. Recristallisé de la ligroïne, il présente le même point de fusion.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2360 ; CO₂ = 0 gr. 7082 ; H₂O = 0 gr. 2000.

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₆ O	Trouvé
C %.....	81,8	81,8
H %.....	9,1	9,4

Ethyldihydrobenzofulvène



L'éthyldihydrobenzofulvène, préparé comme ses homolo-

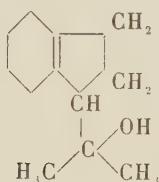
gues inférieurs, constitue un liquide mobile, incolore, bouillant à 113-115° sous 17^{m/m}.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}. 2117; CO₂ = 0^{gr}. 7038; H₂O = 0^{gr}. 1789

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₄	Trouvé
C %	91,1	90,7
H %	8,9	9,3

Diméthyldihydrobenzofulvanol



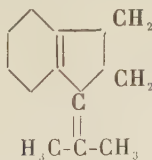
L'hydrogénation a porté sur 1/10 de molécule. Elle dure 20 minutes. L'alcool aromatique saturé distille sans déshydratation à 133-135° sous 13^{m/m}, et à 145-147° sous 21^{m/m}. Il ne cristallise pas à - 20°.

ANALYSE

Substance = 0^{gr}. 1994; CO₂ = 0^{gr}. 5973; H₂O = 0^{gr}. 1660

	Calculé pour C ₁₂ H ₁₆ O	Trouvé
C %	81,8	81,7
H %	9,1	9,2

Diméthyldihydrobenzofulvène



Cet hydrocarbure s'obtient comme les précédents. Il constitue un produit incolore, assez visqueux, bouillant à 133-135° sous 17^{m/m}.

ANALYSE

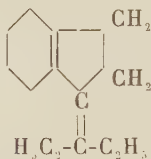
Substance = 0 gr. 2803 ; CO_2 = 0 gr. 9336 ; H_2O = 0 gr. 2288

	Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$	Trouvé
C %.....	91,1	90,8
H %.....	8,9	9,0

Diéthylldihydrobenzofulvanol

Ce composé se déshydrate très facilement par distillation dans le vide, de sorte que l'analyse montre que le distillat est constitué par un mélange d'alcool et de l'hydrocarbure correspondant.

Diéthylldihydrobenzofulvène



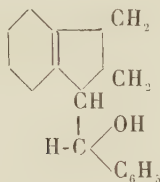
Le mélange obtenu dans l'opération précédente est redistillé plusieurs fois pour augmenter la proportion d'hydrocarbure, et la dernière distillation est effectuée sur un peu de sodium, de façon à éliminer les dernières traces d'alcool. Le Diéthylldihydrobenzofulvène se présente sous forme d'un liquide assez huileux, incolore, qui passe à 136-138°, sous 15 m/m.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2348 ; CO_2 = 0 gr. 7753 ; H_2O = 0 gr. 2100.

	Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$	Trouvé
C %.....	90,3	90,0
H %.....	9,7	9,9

Phényldihydrobenzofulvanol



Nous avons vu que le Phénylbenzofulvanol n'a pu être amené à cristallisation et que je n'ai pu en donner une analyse. Nous avons montré que cette huile était cependant constituée par un minimum de 80 % de Phénylbenzofulvanol en la condensant avec une nouvelle molécule d'aldéhyde benzoïque.

L'hydrogénation de cette huile corrobore les résultats de l'expérience précédente. On obtient le Phényldihydrobenzofulvanol bouillant nettement à 193-195° sous 13 mm. Il cristallise en jolies tablettes blanches. Recristallisé dans la ligroïne 40-60°, il se dépose en agglomérats de fines aiguilles, fusibles à 65°.

Le rendement est de 70 %, mais nous devons mentionner que l'hydrogénation a porté sur 20 gr. seulement de substance. Etant données les pertes inévitables dans le traitement, on peut conclure que la proportion de Phénylbenzofulvanol dans l'huile mise en œuvre est nettement supérieure à 70 %.

ANALYSE

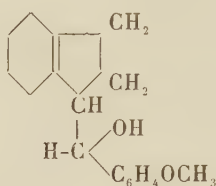
Substance = 0^{gr.} 2461 ; CO₂ = 0^{gr.} 7711 ; H₂O = 0^{gr.} 1614

	Calculé pour C ₁₅ H ₁₆ O	Trouvé
C %.....	85,7	85,5
H %.....	7,1	7,3

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr.} 9031	Poids moléculaire	
Dissolvant 22 ^{gr.} 693	Calculé	Trouvé
Abaissement 0°83	224	235

Paraméthoxyphényldihydrobenzofulvanol



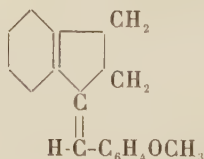
Pour 20 gr. de Paraméthoxyphénylbenzofulvanol, l'hydrogénation dure une demi-heure environ. Le Paraméthoxyphényldihydrobenzofulvanol cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne, en longues aiguilles soyeuses, parfaitement incolores, fusibles à 84°.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 2707 ; CO₂ = 0^{gr.} 7998 ; H₂O = 0^{gr.} 1720

	Calculé pour C ₁₇ H ₁₈ O ₂	Trouvé
C°/°.....	80,3	80,5
H°/°.....	7,1	7,1

Paraméthoxyphényldihydrobenzofulvène



La méthode catalytique de déshydratation des Dihydrobenzofulvanols substitués par des radicaux gras n'est plus pratiquement applicable ici, étant donné le point d'ébullition élevé du carbinol à déshydrater.

Mais un procédé très commode pour obtenir le Paraméthoxyphényldihydrobenzofulvène consiste à traiter l'alcool correspondant, dissous dans l'éthanol bouillant, par quel-

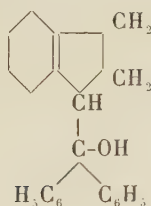
ques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré : en quelques minutes, la déshydratation est quantitative, et l'hydrocarbure précipite au refroidissement en paillettes incolores. Après recristallisation dans l'alcool méthylique bouillant, il fond à 99°-100°.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2170 ; CO_2 = 0 gr. 6864 ; H_2O = 0 gr. 1378

	Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$	Trouvé
C°/.....	86,4	86,3
H°/.....	6,8	7,0

Diphényldihydrobenzofulvanol



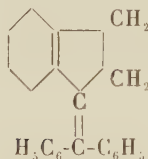
Le Diphénylbenzofulvanol est assez peu soluble dans l'éther. 5 gr. ne peuvent être dissous que dans 100 cc d'éther environ. L'hydrogénation est plus lente que dans les cas précédents et dure environ 90 minutes. La solution éthérée concentrée abandonne de volumineux prismes incolores, fusibles à 90°. Ces cristaux prennent une légère teinte jaune avec le temps. L'alcool hydrogéné ne fixe plus le brome.

ANALYSE

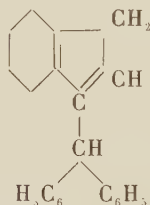
Substance = 0 gr. 1693 ; CO_2 = 0 gr. 5486 ; H_2O = 0 gr. 1019

	Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$	Trouvé
C°/.....	88,0	88,27
H°/.....	6,7	6,7

Diphényldihydrobenzofulvène



Le Diphényldihydrobenzofulvanol, traité en solution alcoolique bouillante par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, se déshydrate quantitativement en quatre ou cinq minutes, pour donner le Diphényldihydrobenzofulvène, fusible à 92°, malgré plusieurs recristallisations. Il convient de limiter l'action de l'acide à cette durée. En effet, si le chauffage avec l'acide chlorhydrique dure une heure, le Diphényldihydrobenzofulvène se transforme en Diphénylisobenzofulvane de formule :

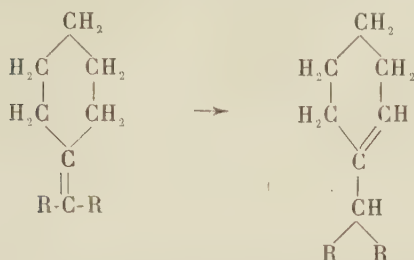


et fusible à 115-116°, c'est-à-dire que la double liaison émigre : de nucléaire (1) qu'elle était, elle devient intranucléaire.

Wallach (2) a étudié ces transpositions de doubles liaisons dans les corps du type cyclohexène substitué :

(1) Nous appliquons les règles émises par GRIGNARD et déjà exposées (p. 123), plutôt que la nomenclature de WALLACH. (*Ann. chem.*, 1908, t. 360, p. 26). Cet auteur désigne les doubles liaisons soudées au noyau (nucléaires) par le terme « semicyclique ». La nomenclature de GRIGNARD a l'avantage de s'appliquer à tous les groupements fonctionnels.

(2) *Ann. Chem.*, 1908, t. 360, p. 26.



et ce savant les provoque également par l'action des acides forts.

Nous étudierons le Diphénylisobenzofulvane au chapitre traitant de l'hydrogénation des Benzofulvènes par l'amalgame d'aluminium.

Le Diphényldihydrobenzofulvène se présente, recristallisé de l'alcool méthylique bouillant, sous forme de fines aiguilles incolores, fusibles à 92°.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.}2386 ; CO₂ = 0^{gr.}8177 ; H₂O = 0^{gr.}1439.

	Calculé pour C ₂₂ H ₁₈	Trouvé
C %.....	93,6	93,46
H %.....	6,4	6,7

REMARQUE I. — L'expérimentation précédente montre que les Benzofulvanols de tous les types peuvent fixer deux atomes d'hydrogène sur la liaison éthylénique.

Cette hydrogénation est rapide, mais elle paraît être plus facile pour les Benzofulvanols à substituants gras que pour les Benzofulvanols à substituants aromatiques. Et pour ceux-ci, la vitesse est plus grande pour les monosubstitués que pour les disubstitués. Il est possible, d'ailleurs, que dans le cas de l'hydrogénation du Diphénylbenzofulvanol la lenteur relative de la réaction tienne à la forte dilution du produit à hydrogéner dans l'éther.

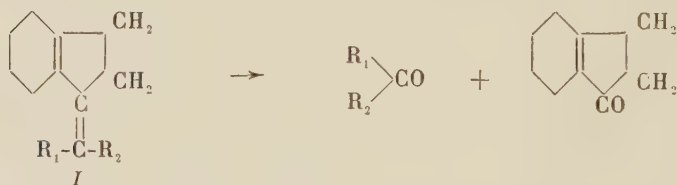
REMARQUE II. — D'une façon générale, les rendements obtenus dans ces hydrogénations varient entre 80 et 85 %. Mais, en opérant sur de plus fortes quantités de substance,

ils s'élèveraient sensiblement. C'est ainsi que l'hydrogénation du Diméthylbenzofulvanol a lieu avec un rendement de 82 % lorsqu'on opère sur 1/10 de molécule. Au contraire, si l'hydrogénation porte sur 2/10 de molécule, le rendement monte à 90 %.

REMARQUE III. — Les dihydrobenzofulvanols se déshydratent dans les mêmes conditions et aussi facilement que les benzofulvanols correspondants. Dans cette série, par conséquent, la saturation de la double liaison indénique ne paraît pas augmenter la stabilité du carbinol.

IV. — OXYDATION DES DIHYDROBENZOFULVÈNES

Il convenait de démontrer que les Dihydrobenzofulvènes répondent bien à la formule (I). L'oxydation doit conduire à un aldéhyde ou à une cétone et à de l' α -indanone :

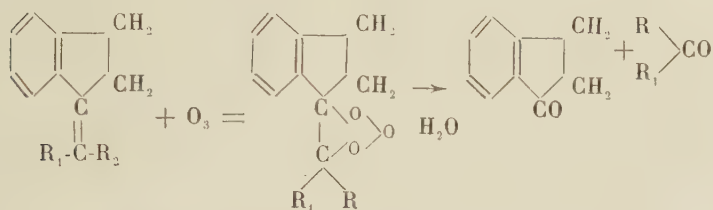


Mais le permanganate de potassium constitue, pour ces composés, un oxydant trop énergique. Ainsi, le Diméthyl-dihydrobenzofulvène, traité par cet oxydant, donne de l'acétone — caractérisée par son point d'ébullition, son odeur, son action sur le nitroprussiate de soude et sa transformation en iodoforme — et de l'acide phtalique.

De sorte qu'il a fallu, pour dégrader la molécule aussi peu que possible, m'adresser à un oxydant moins brutal.

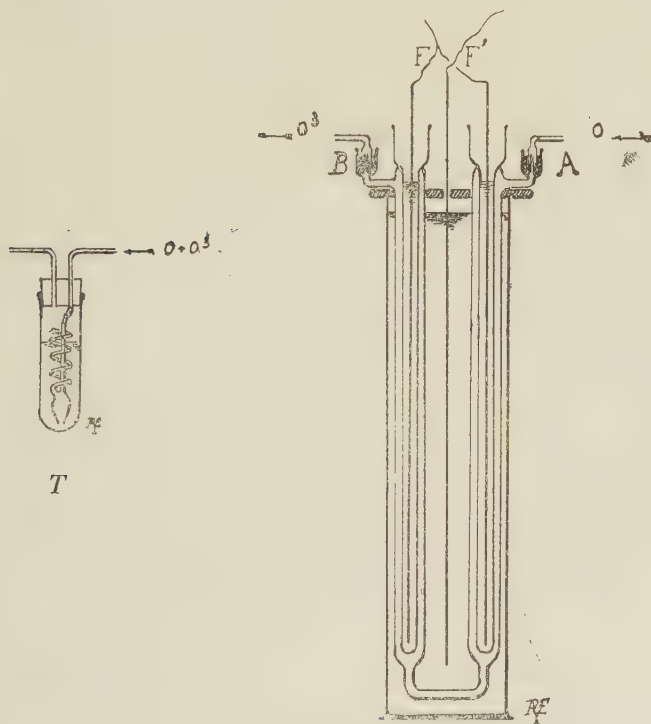
On a bien signalé, ces dernières années, que le permanganate de magnésium donnait des oxydations ménagées dans certains cas, mais j'ai préféré avoir recours à cet oxydant idéal qu'est l'ozone. Il s'additionne aux doubles liaisons, pour donner un ozonide; puis cet ozonide, sous l'action de l'eau, se scinde pour donner deux tronçons

carbonylés. Dans le cas des Dihydrobenzofulvènes, nous aurons :



Dispositif employé pour l'Ozonisation

Je fais passer un courant (20 volts, 5 ampères) dans une bobine d'induction dont le secondaire est relié aux fils



F et *F'* de quatre tubes à ozoniser montés en série. L'étincelle équivalente à ces tubes ainsi associés est d'environ 15 centimètres.

J'ai utilisé des tubes de Berthelot, modifiés par M. A. Guntz :

Les cuvettes soudées en *A* et *B* permettent de réunir les tubes entre eux ou avec les autres parties de l'appareil par des joints au mercure. De plus, le tube ainsi modifié présente une surface double du tube classique de Berthelot, et offre beaucoup moins de fragilité. Les fils de nickel ou d'aluminium *F* et *F'* sont plongés dans de l'acide sulfurique au 1/10 et sont reliés au secondaire de la bobine.

L'oxygène, bien desséché sur de la ponce phosphorique, arrive comme l'indique la flèche; parcourt le tube où il s'ozonise, et sort pour se rendre au tube laboratoire. Il y arrive par un tube central sur lequel est soudé un tube en hélice (¹). A chaque bulle qui passe, une petite colonne de liquide est entraînée, de sorte que le contact de l'oxygène ozonisé avec la substance à oxyder est aussi bon que possible.

Oxydation du Diméthylidihydrobenzofulvène

On place dans le tube *T* 4 gr. d'hydrocarbure dissous dans 30 gr. environ de chloroforme sec. On reconnaît la fin de l'ozonisation à ce qu'une prise d'essai faite sur la solution n'absorbe plus le brome. La double liaison est alors bloquée sous forme d'ozonide. On verse la solution chloroformique dans un ballon renfermant 100 cc d'eau environ, et on agite 2 heures. On distille ensuite le chloroforme. L'huile qui reste dans l'eau est extraite à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de soude. Après élimination de l'éther, on traite l'huile par

(¹) Pour la fabrication de ces appareils en verre, j'ai mis à contribution l'habileté de mon ami FERRY, chargé des travaux pratiques à l'Institut chimique. Je suis heureux de pouvoir lui adresser ici mes remerciements les plus cordiaux.

l'hydroxylamine : 2 gr. d'huile sont dissous dans l'alcool, on ajoute une solution saturée de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 gr.) et la quantité suffisante de carbonate de soude pour mettre l'hydroxylamine en liberté.

On agite 12 heures. Au bout de ce temps, on précipite par l'eau alcaline; une partie de l'huile se dissout. On extrait à l'éther pour éliminer ce qui n'est pas transformé en oxime; puis on acidifie. L'oxime précipite en jolies aiguilles blanches, fusibles à 146°, comme l' α -indanone-oxime d'Hausmann (¹).

Cependant, une partie de l'huile n'a pas été transformée en oxime. Mais la quantité est faible.

L'acétone n'a pas été recherchée dans cet essai, mais l'oxydation permanganique de ce composé l'avait, comme nous l'avons vu, mise en évidence.

Oxydation du Paraméthoxyphényldihydrobenzofulvène

L'oxydation par l'ozone a été conduite comme dans le cas précédent.

Mais, lors de l'hydrolyse de l'ozonide, sous l'action de l'eau oxygénée mise en liberté, l'aldéhyde anisique a été oxydé. De sorte que j'ai isolé quantitativement de l'acide anisique, fusible à 184°, et de l'indanone α caractérisée par son oxime.

Oxydation du Diphényldihydrobenzofulvène

Ce carbure a été oxydé comme les précédents. Il conduit, après le même traitement, à de l'indanone et à de la benzophénone, que j'ai séparées par distillation fractionnée.

La portion inférieure passe entre 110-130°, sous 15 m/m, et ne cristallise pas. On la transforme en oxime qui a été

(¹) *D. ch. G.*, 1889. p. 2019.

fondue avec de l'indanone-oxime obtenue dans l'opération précédente. Le point de fusion du mélange ne subit pas de dépression (146°).

La portion supérieure passe entre 160 et 180°, sous le même vide. Refroidie à -20° , elle abandonne des cristaux, qui, essorés, fondent à 51° , comme la benzophénone commerciale.

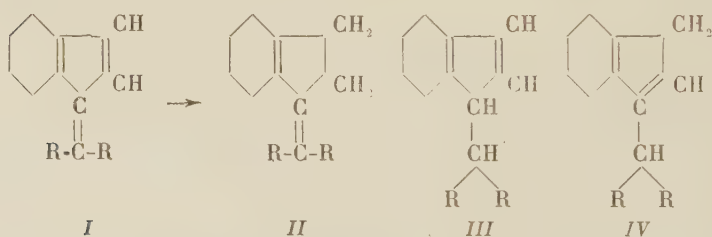
§ II. — Hydrogénation élective des Benzofulvènes

Thiele ⁽¹⁾ a montré que, lorsque dans le Fulvène un atome au moins du groupe CH_2 était substitué par un radical phénylé, l'amalgame provoquait, sur ce fulvène substitué, l'addition de deux atomes d'hydrogène. Lorsque les substituants sont des radicaux aliphatiques, l'hydrogénation n'a pas lieu.

Il m'a été donné de vérifier cette loi sur les Benzofulvènes: le Diméthylbenzofulvène, par exemple, n'est pas hydrogéné par l'amalgame d'aluminium, alors que le Diphénylbenzofulvène fixe deux atomes d'hydrogène.

Lorsqu'il y a hydrogénation, il existe plusieurs formules théoriquement possibles pour le composé engendré :

1° L'hydrogénation peut porter sur la double liaison intra-nucléaire et donner ce que nous avons appelé un dihydrobenzofulvène (*Form. II*).



Nous verrons que l'hydrogénation par l'amalgame d'aluminium n'a jamais lieu selon cette première hypothèse.

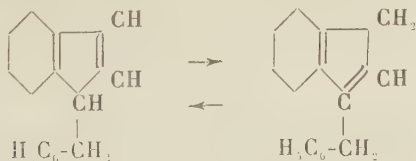
⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, 1906, t. 347, p. 250.

2° L'hydrogénation peut avoir lieu sur la double liaison nucléaire et donner un indène α -substitué que, dans notre nomenclature, nous appellerons un *Benzofulvane*, puisque ce composé diffère du Benzofulvanol correspondant, par la substitution au groupe hydroxyle d'un atome d'hydrogène. Il répondra à la *formule III*.

3° Les deux atomes d'hydrogène peuvent encore se fixer en 1-4 sur le système de doubles liaisons conjuguées, comme cela arrive fréquemment, et donner un indène γ -substitué, que nous appellerons un *Isobenzofulvane* de *formule IV*.

Mais, en vertu de la théorie de l'oscillation de Thiele, les composés provenant, soit de l'hydrogénation de la double liaison nucléaire, soit de l'addition en 1-4, sont les formes extrêmes du mouvement et ne constituent qu'une seule et même entité chimique. Benzofulvanes et Isobenzofulvanes ne font qu'un.

Par exemple, le Benzyindène préparé par action de la potasse sur un mélange de chlorure de benzyle et d'indène ⁽¹⁾, qui doit, pour Thiele, d'après son mode de formation, être un indène α -substitué, c'est-à-dire le Phénylbenzofulvane, est identique au Benzyindène obtenu par hydrogénation à l'amalgame d'aluminium ⁽²⁾ du Phénylbenzofulvène. Et dans ce dernier cas, en déduction des observations de Thiele sur les additions aux systèmes de doubles liaisons conjuguées, on a un indène γ -substitué ou le Phénylisobenzofulvane.



⁽¹⁾ *Ann. chem.*, 1906, t. 347, p. 263.

⁽²⁾ *Ann. chem.*, 1906, t. 347, p. 260.

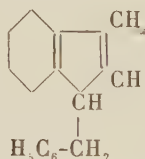
Nous avons vu, dans l'étude des Diméthylbenzofulvanols (page 55), que les dérivés α et γ indéniques étaient susceptibles d'existence en tant qu'entités distinctes.

Le problème est exactement le même ici, et nous pouvons prévoir, si nous généralisons les résultats obtenus avec le Diméthylbenzofulvanol, que le Phénylbenzofulvane et le Phénylisobenzofulvane sont des composés différents.

Récemment, Weissgerber ⁽¹⁾ a préparé le Benzy lindène en utilisant le dérivé sodé de l'indène, formé à partir de l'indène et de l'amidure de sodium, et en le faisant réagir sur le chlorure de benzyle. Il obtient un produit bouillant à 185°, sous 18 ^m/_m, et fusible à 33-34°, qu'il a identifié avec le Benzy lindène obtenu par Thiele.

Il convenait de tenter la synthèse du Benzy lindène au départ du magnésien de l'Indène et du chlorure de benzyle, afin de le comparer au Benzy lindène de Thiele et Weissgerber.

α -Benzy lindène



On prépare une demi-molécule de magnésien indénique; on le précipite par refroidissement de sa solution toluénique, en agitant constamment afin qu'il se dépose en poudre fine. On siphonne le toluène et lave le magnésien à l'éther, puis on le remet en suspension dans l'éther. On fait tomber une demi-molécule de chlorure de benzyle. Il n'y a pas de réaction visible à la température ordinaire. On porte à l'ébullition en maintenant le ballon laboratoire

(¹) *D. ch. G.*, 1911, p. 1436 et 2216.

sur l'agitateur. Dans ces conditions, il se forme une couche huileuse, extrêmement épaisse, dans laquelle nageaient encore quelques grains du magnésien primitif, même après 24 heures de chauffe et d'agitation. On verse sur de l'eau glacée, on dissout la magnésie par le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque. La solution éthérée est lavée à l'eau à plusieurs reprises, puis séchée sur sulfate de soude. A la distillation, on obtient une huile jaunâtre, mais qui, après deux rectifications, devient incolore. Elle bout à 173-175°, sous 12 mm, et 175-177°, sous 14 mm. Rendement : 60 %.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 2158 ; CO₂ = 0 gr. 7382 ; H₂O = 0 gr. 1380.

	Calculé pour C ₁₆ H ₁₄	Trouvé
C %.....	93,2	93,3
H %.....	6,8	7,1

En plus, j'ai obtenu 4 gr. de produit bouillant entre 180-184°, sous 14 mm, et enfin 8 à 9 gr. de résines bouillant plus haut que 300° dans le vide.

Le point d'ébullition du benzy lindène préparé par la méthode magnésienne est de 10° inférieur à celui du benzy lindène de Thiele : E = 185-187°, sous 14 mm, les deux produits étant rectifiés dans des conditions rigoureusement identiques.

De plus, le Benzy lindène de Thiele-Weissgerber n'amorce pas la cristallisation du Benzy lindène préparé par la méthode magnésienne, même s'il est recueilli dans un intervalle de moins de un degré à la distillation, et même s'il est refroidi à -20°.

N'est-ce pas là l'indice de l'existence de deux entités distinctes ? Le Benzy lindène préparé par la méthode magnésienne serait un dérivé α , parce que formé à basse température et en l'absence d'alcalis, et le Benzy lindène

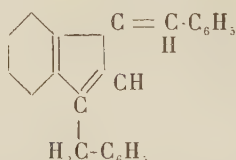
de Thiele serait un dérivé γ -indénique. Dans l'expérience de Thiele, la soudure du radical benzyle aurait effectivement lieu en α , mais l'action de la potasse provoquerait la transposition de la double liaison. Le Benzy lindène de Thiele serait le Phénylisobenzofulvane, et le Benzy lindène que j'ai fait connaître serait le Phénylbenzofulvane.

S'il en est ainsi, on doit pouvoir isomériser le dérivé α en dérivé γ par l'action de la potasse, comme nous l'avons vu dans le cas des Diméthylbenzofulvanols.

Et, en effet, il suffit de traiter 2 gr. de Benzy lindène α — préparé par la méthode magnésienne — en solution dans 30^{cc} d'alcool méthylique par 10^{cc} de potasse méthylalcoolique à 28 %, et d'agiter douze heures à la température ordinaire. En versant dans un excès d'eau, le Benzy lindène cristallise aussitôt. Il fond comme celui de Thiele-Weissgerber, à 34°, et le point de fusion du mélange des deux corps ne subit pas de dépression.

Cette isomérisation par la potasse explique que les deux Benzy lindènes α et γ se condensent avec une nouvelle molécule d'aldéhyde pour donner naissance au même composé :

γ -Benzylphénylbenzofulvène
ou **Benzy benzylidènindène**



La condensation des Benzy lindènes α et γ avec l'aldéhyde benzoïque a été faite dans les conditions prescrites par Thiele et Buhner (1).

(1) *Ann. chem.*, 1906, t. 347, p. 249.

2 gr. de Benzy lindène et 1 gr. d'aldéhyde benzoïque sont dissous dans 30^{cc} d'alcool méthylique. On ajoute 10^{cc} de potasse méthylalcoolique à 28 %. On observe bientôt un dépôt d'aiguilles jaunes qu'on recristallise dans l'alcool. $F = 137-138^{\circ}$ dans les deux cas, et le point de fusion du mélange ne subit pas de dépression.

En résumé, Weissgerber a montré que le Benzy lindène, préparé à partir du dérivé sodé de l'indène et du chlorure de Benzyle, est identique au Benzy lindène préparé par la méthode de Thiele : condensation de l'indène et du chlorure de Benzyle sous l'influence de la potasse. De plus, le Benzy lindène ainsi obtenu est, comme l'a montré Thiele, identique au Benzy lindène obtenu par hydrogénation du Phénylbenzofulvène par l'amalgame d'aluminium.

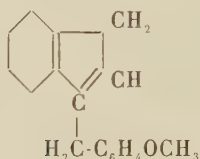
Or, ce dernier composé est un dérivé γ indénique : ceci résulte de l'addition en 4-4 de deux atomes d'hydrogène sur le système de doubles liaisons conjuguées du Phénylbenzofulvène. Ce mode d'addition se déduit des observations de Thiele sur les systèmes de doubles liaisons conjuguées, et nous-même en donnerons une démonstration dans le prochain chapitre. Donc, Thiele et Weissgerber n'ont jamais eu que le Benzy lindène γ entre les mains.

Au contraire, par condensation du chlorure de Benzyle avec le magnésien indénique, nous avons obtenu un Benzylindène jouissant de propriétés physiques nettement différentes du précédent, et nous le considérons comme le Benzy lindène α . Sous l'action de la potasse, ce Benzylindène α s'isomérise en Benzy lindène γ , et cette facilité d'isomérisation explique que Thiele et Weissgerber aient toujours obtenu le Benzy lindène γ , puisque leur condensation s'effectue avec les alcalis.

Par conséquent, dans le cas des alcoylindènes, comme dans le cas des benzofulvanols, les dérivés α et γ sont tous deux susceptibles d'existence ; il n'y a pas, comme l'admet Thiele, oscillation de la double liaison indénique.

Paraméthoxyphénylisobenzofulvane

ou γ -Anisy lindène



Ce composé, déjà obtenu par Thiele par réduction à l'amalgame d'aluminium du Paraméthoxyphénylbenzofulvène, a été identifié avec le produit de réduction du même benzofulvène obtenu par déshydratation du benzofulvanol correspondant.

20 gr. d'aluminium en rubans sont lavés à l'alcool, puis à l'éther. On recouvre ensuite le métal d'une solution de soude à 25 %. Lorsque le dégagement d'hydrogène est abondant, on décante la solution alcaline et on lave à l'eau plusieurs fois. On noie ensuite le métal dans une solution de bichlorure de mercure à 0,5 %. On attend deux minutes, puis on lave à plusieurs reprises à l'eau.

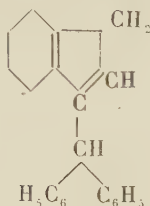
3 gr. de fulvène sont dissous dans 200^{cc} d'éther. La solution est versée sur l'amalgame d'aluminium, et l'on surmonte le récipient d'un bon réfrigérant ascendant. Au bout de 12 heures, la solution, primitivement jaune, est décolorée. Le γ -anisy lindène, incolore, fond à 63-64°, comme celui de Thiele ⁽¹⁾. Mais le paraméthoxyphénylbenzofulvène est un corps peu soluble dans l'éther, de sorte que sa réduction, par ce procédé, est assez pénible. Nous avons observé, en outre, que cette réduction n'est pas toujours régulière, sans en avoir déterminé la cause exacte.

J'ai complété l'identification du γ -anisy lindène en le condensant avec l'aldéhyde anisique. On arrive ainsi au

⁽¹⁾ *Ann. chem.*, 1906, t. 347, p. 270.

γ -(anisyl)paraméthoxyphénylbenzofulvène de Thiele, fusible à 111°.

Diphénylisobenzofulvane
ou γ -Benzhydrylindène



Cet hydrocarbure, encore inconnu, a été préparé par réduction à l'amalgame d'aluminium, dans les conditions précédentes, du Diphénylbenzofulvène; il se présente sous forme de fines aiguilles incolores, qui, recristallisées de l'alcool méthylique, fondent à 115-116°.

Nous l'avons encore obtenu, rappelons-le, par isomérisation du Diphényldihydrobenzofulvène, sous l'action de l'acide chlorhydrique (*page 166*).

ANALYSE

Substance = 0 gr. 1345; CO_2 = 0 gr. 5323; H_2O = 0 gr. 0949

	Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$	Trouvé
C %.....	93,6	93,8
H %.....	6,4	6,8

Les résultats obtenus dans l'étude des Benzyliindènes nous ont conduit à rechercher le Diphénylbenzofulvane, dérivé α -indénique, alors que le composé que nous venons de décrire est un dérivé γ -indénique.

A cet effet, j'ai fait réagir le magnésien de l'indène sur le bromure du Diphénylcarbinol.

Comme j'ai préparé ce bromure par une nouvelle voie, j'en décrirai tout d'abord le mode d'obtention.

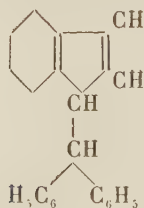
Je suis parti du Diphénylcarbinol, qui s'obtient avec un rendement de 96 % par action du bromobenzène-magnésium sur l'aldéhyde benzoïque. Puis ce carbinol a été traité

par l'acide bromhydrique bouillant à point fixe, dans les conditions de la méthode de Norris ⁽¹⁾ : dans un petit ballon surmonté d'une colonne de 20 cm. de hauteur environ, munie d'un thermomètre, on place 45 gr. de diphénylcarbinol et 200 gr. d'acide bromhydrique bouillant à point fixe. On chauffe progressivement le ballon jusqu'au point d'ébullition de l'acide 126°. Un peu du bromure formé est entraîné avec la vapeur d'eau, mais la majeure partie reste dans le ballon-laboratoire. On décante la couche supérieure et on la joint au produit entraîné. On lave à l'eau, puis au bicarbonate de soude, et on sèche finalement sur chlorure de calcium.

On obtient, après distillation, le bromure de diphénylcarbinol bouillant à 172° sous 11 mm, et fusible à 45°. Il se présente sous forme de paillettes incolores. Le rendement est sensiblement quantitatif.

Ce nouveau procédé est nettement supérieur à celui de Friedel et Balsohn ⁽²⁾, répété par Nef ⁽³⁾. Ces auteurs préparaient ce même bromure en faisant agir une molécule de brome sur le diphénylméthane obtenu par action du chlorure de benzyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Si, par ce procédé, le rendement en bromure, à partir du diphénylméthane, est quantitatif, l'hydrocarbure ne se fait qu'avec un rendement de 68 %.

Diphénylbenzofulvane



⁽¹⁾ *Ann. chem. Jour.*, 1907, t. 38, p. 627.

⁽²⁾ *Bul. Soc. chim.*, 1880, t. 33, p. 337.

⁽³⁾ *Ann. chem.*, 1897, t. 298, p. 231.

L'action du bromure de Diphénylcarbinol sur le magnésien de l'indène a lieu dès la température ordinaire. Elle a, par ailleurs, été conduite comme pour la préparation du Benzylindène.

On obtient un produit bien cristallisé, très peu soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine, et qui fond à 160-161°.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 4710 ; CO₂ = 0^{gr.} 5838 ; H₂O = 0^{gr.} 1040

	Calculé pour C ₂₂ H ₁₈	Trouvé
C %	93,6	93,43
H %	6,4	6,73

CRYSCOPIE DANS LE BENZÈNE

Substance 0 ^{gr.} 4035	Poids moléculaire	
Dissolvant 28 ^{gr.} 123	Calculé	Trouvé
Abaissement 0° 26	262	270

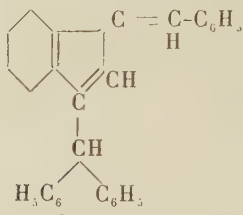
Ici, la différence entre les points de fusion des deux composés obtenus, l'un par hydrogénation du Diphénylbenzofulvène, l'autre par action du Diphénylméthane bromé sur le magnésien de l'indène, montre plus nettement encore, s'il est possible, que dans le cas des Benzylindènes, que l'on a affaire à deux entités bien distinctes et, du mode même de formation, l'on peut déduire que ce dernier composé est le Diphénylbenzofulvane, alors que celui précédemment étudié est le Diphénylisobenzofulvane.

Tous deux se condensent avec une molécule d'aldéhyde, sous l'influence des éthyldes alcalins, pour donner le même composé : c'est donc que la potasse provoque, ici encore, l'isomérisation du dérivé α en dérivé γ .

En effet, il suffit de dissoudre 1 gr. 4 de Diphénylbenzofulvane dans 300^{cc} d'alcool méthylique, d'ajouter 10^{cc} de potasse méthylalcoolique à 28 %, et d'abandonner le ballon bien bouché 24 heures. On laisse ensuite évaporer

l'alcool méthylique dans un vase à large ouverture, et l'on obtient un dépôt cristallin qui fond, malgré plusieurs recristallisations, à 115-116°, et qui, mélangé au Diphénylisobenzofulvane préparé par hydrogénation du Diphénylbenzofulvène, n'en abaisse pas le point de fusion.

γ -Benzhydrylphénylbenzofulvène



Pour préparer cet hydrocarbure, on dissout 1 gr. 4 de diphénylisobenzofulvane $F = 115-116^\circ$ dans 125 cc d'alcool méthylique ; on ajoute 0 gr. 5 de benzaldéhyde et 10 cc de potasse méthylalcoolique à 28 %. La liqueur prend peu à peu une teinte jaune et, au bout de deux jours, des cristaux jaunes précipitent. Essorés et recristallisés dans l'alcool bouillant, ils se présentent en agglomérats d'aiguilles fines, d'un jaune d'or, fusibles à 130°.

ANALYSE

Substance = 0 gr. 1642 ; $CO_2 = 0$ gr. 5656 ; $H_2O = 0$ gr. 0917

	Calculé pour $C_{29}H_{22}$	Trouvé
C %.....	94,0	93,94
H %.....	6,0	6,20

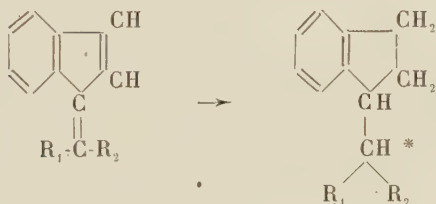
On obtient ce même carbure jaune, par condensation du Diphénylbenzofulvane avec l'aldéhyde benzoïque. L'opération est conduite exactement comme dans le cas précédent ; mais la faible solubilité du Diphénylbenzofulvane dans l'alcool méthylique exige que la quantité de ce dernier soit de 300 cc, toutes autres choses égales.

Le ballon renfermant les produits à condenser est bien bouché et abandonné trois jours. Au bout de ce temps, on laisse évaporer l'alcool dans un vase à large ouverture, et le γ -Benzhydrylphénylbenzofulvène cristallise et fond à 130°. Le point de fusion du mélange des produits obtenus dans les deux opérations ne subit pas de dépression.

REMARQUE. — MM. Guyot et Kovache (1) ont récemment montré que l'hydroxyle des triarylcarbinols pouvait être remplacé par un atome d'hydrogène sous l'action de l'acide formique. Cette méthode, appliquée au Diphénylbenzofulvanol, aurait pu nous conduire au Diphénylbenzofulvane, mais nous avons vu que l'acide formique déshydratrait ce carbinol.

§ III. — Action de l'Hydrogène, en présence de noir de platine, sur les Benzofulvènes

J'ai vérifié qu'en présence du noir de platine les Benzofulvènes additionnent quatre atomes d'hydrogène sur les doubles liaisons à caractère gras. On obtient ainsi des *Dihydrobenzofulvanes* :

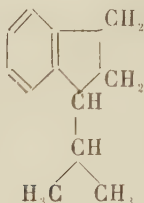


que l'on peut encore dénommer méthanes trisubstitués, l'atome de carbone méthanique étant celui marqué d'un astérisque.

(1) *C. R.*, 1912, t. 154, p. 121.

L'addition d'hydrogène, dans ces conditions, peut se faire sur tous les types de Benzofulvènes, qu'ils soient substitués par des radicaux gras ou aromatiques.

Diméthylidihydrobenzofulvane
ou **Diméthylindanylméthane**



Le Diméthylbenzofulvène soumis, en solution étherée, à l'hydrogénation en présence de noir de platine, se transforme en Diméthylindanylméthane $E = 98-100^\circ$, sous $17^m/m$. C'est un liquide incolore, mobile, très réfringent.

ANALYSE

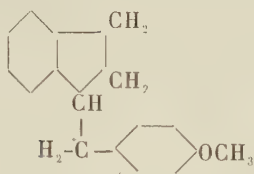
Substance = $0^{gr} \cdot 2268$; $CO_2 = 0^{gr} \cdot 7450$; $H_2O = 0^{gr} \cdot 2093$

	Calculé pour $C_{12}H_{16}$	Trouvé
C %.....	90,0	89,6
H %.....	10,0	10,23

J'ai tenté d'arrêter l'hydrogénation du Diméthylbenzofulvène à la fixation de deux atomes d'hydrogène. Mais, avec le noir de platine que j'ai employé, je retrouve du fulvène inaltéré et du produit complètement hydrogéné (1).

(1) VAVON a récemment montré qu'en fatiguant convenablement le noir de platine, on fixait uniquement deux atomes d'hydrogène sur la double liaison extra-nucléaire du limonène, sans toucher à la double liaison intra-nucléaire. (*Bul. Soc. chim.*, 1914, p. 290.) Il est fort probable qu'en employant du noir de platine convenable, on arriverait aussi, dans le cas du Diméthylbenzofulvène, à limiter la réaction à la fixation d'une molécule d'hydrogène.

Paraméthoxyphényldihydrobenzofulvane
ou **Paraméthoxyphénylindanylméthane**



Ce composé a été obtenu par hydrogénation, en présence de noir de platine, du Paraméthoxyphénylbenzofulvène. Il bout à 198-200° sous 10 mm, et cristallise en aiguilles incolores fusibles à 46-47°.

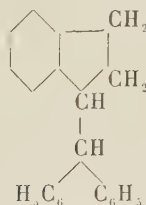
ANALYSE

Substance = 0 gr. 2869 ; CO₂ = 0 gr. 9011 ; H₂O ; 0 gr. 1982.

	Calculé pour C ₁₇ H ₁₈ O	Trouvé
C %.....	85,7	85,66
H %.....	7,5	7,7

J'ai encore préparé ce composé en hydrogénant, dans les mêmes conditions, le Paraméthoxydihydrobenzofulvène. Mais il est naturellement plus simple de partir du Benzofulvène correspondant.

Diphényldihydrobenzofulvane
ou **Diphénylindanylméthane**



Ce carbure a été obtenu par hydrogénation, en présence de noir de platine, du Diphénylbenzofulvène. Cette hydrogénation est pénible. Il m'a fallu 24 heures pour hydrogéner

3 gr. de fulvène dissous dans l'éther et, pour réactiver l'hydrogénation, j'introduisais de temps en temps une pincée de catalyseur.

Le Diphénylindanylméthane est un corps incolore, fusible à 85-86°. Il cristallise en paillettes de sa solution méthylique chaude.

ANALYSE

Substance = 0^{gr.} 1914 ; CO₂ = 0^{gr.} 6497 ; H₂O = 0^{gr.} 1220

	Calculé pour C ₂₂ H ₂₀	Trouvé
C %.....	92,9	92,6
H %.....	7,1	7,1

Par ces hydrogénations totales des Benzofulvènes, nous obtenons des indanes α -substitués jusqu'ici inconnus. Cette réaction constitue donc un moyen régulier de préparations de ces composés.

CHAPITRE II

Action du Brome

Le brome est le réactif le plus commode pour mettre en évidence la non-saturation d'une molécule.

Pour la recherche qualitative des liaisons multiples, ce réactif donne des résultats immédiats et particulièrement nets.

Pour la recherche quantitative, il fournit, dans bien des cas, des produits bien cristallisés, et le dosage du brome, dans les composés obtenus, autrefois si pénible et si long par la méthode à la chaux, devient extrêmement simple par la méthode de Chablay (1).

(1) Thèse de Doctorat, Paris 1913.

Comme cette méthode est encore peu employée dans les laboratoires, malgré ses évidentes qualités, j'en exposerai la technique en détail.

Le principe de la méthode est le suivant : on décompose les dérivés organiques halogénés par le sodammonium : tout l'halogène passe à l'état de sel haloïde de sodium, que l'on dose ou volumétriquement ou pondéralement.

On liquéfie 10 à 15 centimètres cubes de gaz ammoniac dans un large tube à essais maintenu dans un vase de Dewar, rempli de CO_2 solide et d'acétone. Le tube doit dépasser l'orifice supérieur du vase isolant de 5 à 6 centimètres, afin que les vapeurs d'acétone ne viennent pas réagir sur l'ammoniac (¹).

Le gaz ammoniac provient soit d'une bombe d'ammoniac liquide, soit de la solution commerciale aqueuse que l'on chauffe. Dans ce cas, il est nécessaire de sécher le gaz sur des colonnes de potasse caustique. On peut encore faire une solution d'ammoniaque dans une solution concentrée de chlorure de calcium. Celle-ci abandonne, par chauffage et selon les besoins, le gaz ammoniac sec.

On pèse, d'autre part, la substance à analyser, finement pulvérisée, dans un tube identique à celui qui a servi pour la condensation de l'ammoniaque, et on y verse l'ammoniaque liquide.

On introduit alors, en maintenant le tube dans le vase de Dewar, un grain de sodium bien décapé, de la grosseur d'un pois. Une coloration bleue se développe, due à la formation de sodammonium, puis disparaît par suite de l'action du sodammonium sur le dérivé halogéné. Il est bon

(¹) Si l'on ne prend pas cette précaution, il se forme de la diacétonamine, de la triacétonamine et de la triacétonediamine, produits cristallisés qui peuvent obstruer le tube abducteur d'ammoniaque.

d'agiter le tube pendant la réaction, en ne le laissant pas se réchauffer. Au bout de quelques minutes, la coloration due au sodammoninm subsiste. La réaction est terminée.

On abandonne le tube à la température du laboratoire, sur un support incliné. Lorsque tout l'ammoniaque est éliminé par évaporation, on reprend par un peu d'alcool à 90° pour détruire le sodium en excès, puis par de l'eau. Les eaux de lavage sont évaporées au bain-marie, dans un petit vase à précipiter; enfin, on chauffe celui-ci pendant deux heures, à 150-160°. Dans ces conditions, la matière organique restante est détruite. On filtre, complète le filtrat à 100 cc et, sur 25 cc, on titre, par la méthode de Wolhard-Charpentier, l'halogène par le nitrate d'argent et le sulfocyanate d'ammoniaque en présence de sulfate ferrique comme indicateur.

Le dosage portait sur 2 à 4 décigrammes de substance. Je titrais avec des solutions centi-normales, afin d'atteindre une précision de 0,1 à 0,2 pour cent.

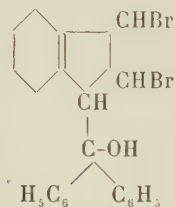
Dans certains cas, la liqueur restait colorée, de sorte que le dosage volumétrique était impossible. Je dosais alors l'halogène à l'état d'halogénure d'argent par voie gravimétrique.

§ I. — Action du Brome sur les Benzofulvanols

Nous avons vu que les Benzofulvanols absorbent facilement deux atomes de brome par molécule. Cependant, lorsqu'on essaie d'isoler les dibromures formés, soit qu'ils perdent facilement de l'acide bromhydrique, soit qu'ils se résinifient au cours du traitement, on aboutit à un échec.

Le Diphénylbenzofulvanol, cependant, donne un dibromure stable et bien cristallisé.

Diphényldibromobenzofulvanol



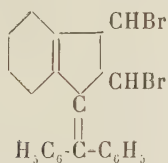
5 gr. 9 de Diphénylbenzofulvanol sont dissous dans 50 gr. environ de chloroforme sec. On introduit 3 gr. 2 de brome dissous dans son volume de chloroforme dans la solution précédente, maintenue à 0°. On lave à l'eau, au bicarbonate, puis on sèche sur sulfate de soude. Après élimination du chloroforme, on obtient une huile incolore qui, triturée avec de la ligroïne, ne tarde pas à cristalliser.

La masse ainsi formée est recristallisée dans la ligroïne bouillante; il se produit un premier dépôt de petits prismes incolores, fusibles à 119°, qui réagissent nettement sur un organo-magnésien, ce qui montre la présence de l'hydroxyle dans la molécule.

ANALYSE

Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{OBr}_2$	Trouvé
34,9	34,8

Diphényldibromobenzofulvène



Le second dépôt de la cristallisation précédente fond, après purification, à 142°, et ne réagit plus sur un magnésien. L'analyse et le poids moléculaire montrent que l'on

a en mains le Diphényldibromobenzofulvène provenant de la déshydratation spontanée du carbinol. C'est un produit jaunâtre, mais qui peut être obtenu incolore par plusieurs recristallisations; soluble dans le benzène, le toluène, l'alcool méthylique.

ANALYSE

	Calculé pour $C_{22}H_{16}$	Trouvé
Br°/°.....	36,36	36,1

CRYSCOPIE

	Poids moléculaire	
Substance 0 gr. 6936	Calculé	Trouvé
Dissolvant 28 gr. 325	440	444
Abaissement 0°27		

§ II. — Action du Brome sur les Fulvènes, Benzofulvènes et Dibenzofulvènes

L'action du brome sur les Dibenzofulvènes ne présente, d'une façon générale, aucune particularité.

Graebe ⁽¹⁾ a montré que le Diphénylènedibenzofulvène ou Bisdiphénylèneéthène fixe deux atomes de brome pour donner un dibromure incolore.

Thiele et Henle ⁽²⁾ ont obtenu avec le Phényldibenzofulvène le dibromure correspondant, et avec le Styryldibenzofulvène :



un di —, puis un tétrabromure.

Le seul cas remarquable est relatif au Diphényldibenzofulvène, qui ne fixe pas le brome. Cette anomalie est

⁽¹⁾ *Revue de chim. pure et appl*, Janvier 1899.

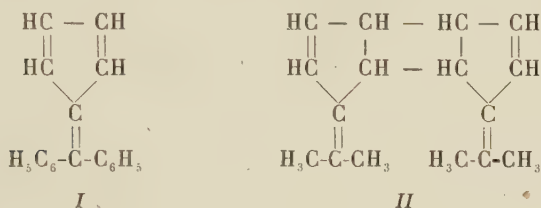
⁽²⁾ *Ann. chem.*, 1906, t. 347, p. 290.

expliquée par l'empêchement stérique que provoquent les deux radicaux phénylés. Nous aurons l'occasion d'y revenir dans un instant.

En ce qui concerne les Fulvènes et les Benzofulvènes, l'action du brome est bien particulière.

Thiele (1) a constaté que le Diméthylfulvène, le Méthylphénylfulvène, donnent momentanément des bromures incolores, mais ce savant n'a pu les isoler sous forme pure pour l'analyse.

Au contraire, le Diphénylfulvène (*Form. I*)



donne facilement un dibromure cristallisable, et fixe, au maximum, quatre atomes de brome. C'est-à-dire que dans cette molécule, sur trois doubles liaisons, deux seulement sont révélabes par action du brome.

D'autre part, Thiele a encore montré que le dimère du Diméthylfulvène absorbe, en solution étherée, quatre atomes de brome ; mais le bromure n'a pu être isolé à l'état pur, parce qu'il perd de l'acide bromhydrique.

Mais ici encore, si l'on fait l'hypothèse très vraisemblable que la dimérisation s'est faite, comme dans le cas du cyclopentadiène, au moyen seulement de la liaison du noyau (*Form. II*), le brome ne révèle que deux doubles liaisons sur quatre.

Thiele n'a pas étudié l'action du brome sur les Benzofulvènes. Il convenait alors d'examiner si ces composés,

(1) *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 672.

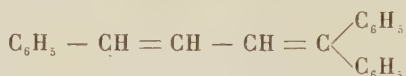
soumis à l'action de ce métalloïde, présentaient les mêmes particularités que les Fulvènes eux-mêmes.

J'ai ainsi montré que le Paraméthoxyphénylbenzofulvène fixe seulement deux atomes de brome. Il en est de même pour le Diphenylbenzofulvène.

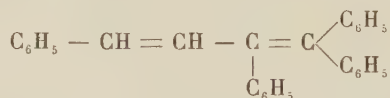
C'est-à-dire que sur les deux doubles liaisons qui existent dans les benzofulvènes, et que nous avons indubitablement décelées par l'hydrogène, une seule est révélabale par le brome.

Ces faits ne sont pas pour nous étonner et on rencontre de nombreux exemples analogues en parcourant l'histoire de la Chimie.

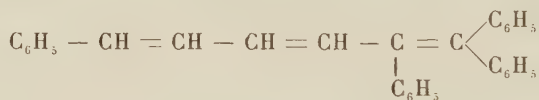
C'est ainsi que le triphénylbutadiène :



ne fixe que deux atomes de brome ; il en est de même de l' α - α '- β - δ tétraphénylbutadiène :



D'autre part, le 1-1-2-6 tétraphénylhexatriène :

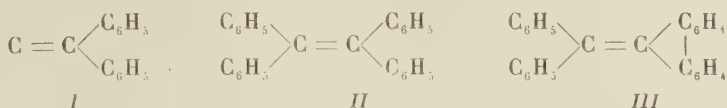


ne fixe que quatre atomes de brome.

En d'autres termes, dans ces composés découverts par Staudinger ⁽¹⁾, sur n doubles liaisons, $n-1$ sont décelées par le brome.

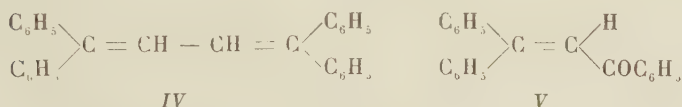
(¹) *D. ch. G.*, 1909, p. 4234.

Staudinger admet que c'est le complexe (I) qui est inactif.



De nombreux exemples militent en faveur de cette hypothèse. En effet, le tétraphényléthène (II) ne fixe pas le brome, pas plus d'ailleurs que le diphenyldibenzofulvène (III).

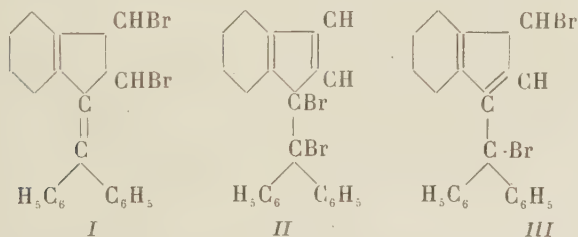
Le tétraphénylbutadiène : (IV), résiste complètement à l'action du brome, comme l'a montré Valeur ⁽¹⁾.



Le benzoyldiphényléthène ⁽²⁾ (V) est également passif à ce réactif.

Cependant, il ne semble pas que l'on puisse invoquer cette inactivité du groupe (I) dans le cas du diphenylbenzofulvène.

En effet, par fixation de deux atomes de brome sur ce composé, trois dérivés sont théoriquement possibles :

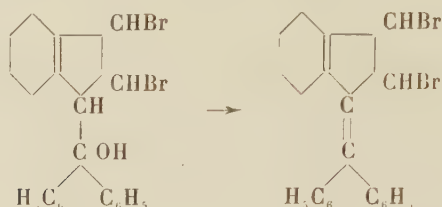


Or, la formule (I), la seule dans laquelle le groupe précité est inactif, ne peut convenir, puisque le diphenyl-

⁽¹⁾ *Bl.*, 1903, p. 687.

⁽²⁾ VORLANDER et SIEBERT, *D. ch. G.*, 1906, p. 1024.

dibromobenzofulvène obtenu par déshydratation spontanée du diphenyldibromobenzofulvanol :

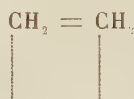


est nettement différent du diphenylbenzofulvène dibromé.

Il ne reste à prendre en considération que les formules (II) et (III).

J'adopterai la formule (III), qui découle de l'application de la théorie de Thiele sur les doubles liaisons conjuguées.

D'après ce savant, lorsqu'il y a une double liaison dans une molécule, chaque atome de carbone qui la supporte possède une affinité résiduelle que Thiele représente par une valence libre, figurée en pointillé ; nous aurons ainsi, pour l'éthylène :



Cette conception est, du reste, basée sur des données thermochimiques.

En effet, J. Thomsen a calculé que la chaleur de formation de la double liaison éthylénique est plus petite que celle de deux liaisons simples.

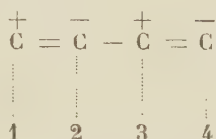
Cela voudrait donc signifier que lors de la formation d'une double liaison, toute l'énergie des carbones intéressés n'est pas dépensée, c'est-à-dire qu'il reste à ceux-ci un résidu d'affinité que l'on appelle affinité partielle, et Thiele la représente par la valence pointillée dont nous venons de parler.

Si, avec Thiele, on transporte ces données aux doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire à deux doubles liaisons portées par un système de quatre atomes de carbone, et répondant au type :

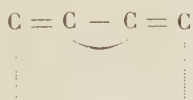


on voit que chaque atome possédera une affinité résiduelle et, par conséquent, devra être pourvu d'une valence partielle.

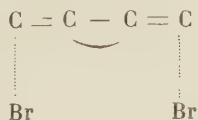
Le système s'écrira donc :



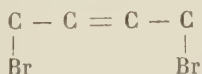
Et si l'on admet, avec Thiele, que la polarité de deux carbones voisins est contraire, les valences partielles des carbones 2 et 3 étant exactement de même grandeur, vont se saturer réciproquement et donner ce que Thiele dénomme une double liaison inactive que nous représenterons de la façon suivante :



Sous l'action du brome, les deux valences partielles libres, portées par les carbones 1 et 4, fixeront chacune un atome de cet élément, et l'on aura :



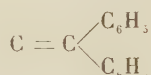
corps instable, qui se transposera, par le jeu des doubles liaisons elles-mêmes, pour donner :



En définitive, l'addition du brome, sur un système de doubles liaisons conjuguées, aura lieu en 1-4.

Il en sera de même, pour d'autres éléments, en particulier pour l'hydrogène.

Par application de cette théorie, je suis conduit à adopter la *formule III* pour le dibromure du diphenylbenzofulvène. Je le ferai d'autant plus volontiers que le Paraméthoxyphénylbenzofulvène, qui n'a pas, lui, le groupe :



ne fixe également que deux atomes de brome. J'admettrai encore, dans ce dernier cas, que l'addition d'halogène a lieu en 1-4 sur le système de doubles liaisons conjuguées.

Paraméthoxyphénylbenzofulvène dibromé

2 gr. 3 de paraméthoxyphénylbenzofulvène sont dissous dans 50 gr. environ de chloroforme. J'introduis 1 gr. 6 de brome également dissous dans le chloroforme en maintenant la température du ballon à 0°. Lorsque cette quantité de brome est introduite, la liqueur prend une teinte rouge persistante.

Je lave à l'eau, au bicarbonate, et sèche sur sulfate de soude. Le bromure forme une huile qui, triturée avec de la ligroïne, ne tarde pas à cristalliser. Reprise par un mélange d'éther et de ligroïne, le dibromure cristallise en petits prismes jaunâtres fusibles à 128-130° (*déc.*). :

ANALYSE

	Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OBr}_2$	Trouvé
Br %.....	40,6	40,3

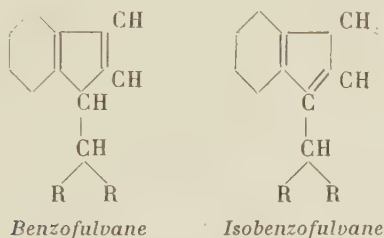
Diphénylbenzofulvène dibromé

Ce composé s'obtient d'une façon identique au précédent. Il se présente sous forme de petits prismes fusibles à 96° (*déc.*) légèrement jaunes.

ANALYSE		
	Calculé pour $C_{22}H_{16}OBr_2$	Trouvé
Br %.....	36,36	36,1

§ III. — Action du Brome sur les Benzofulvanes et Isobenzofulvanes

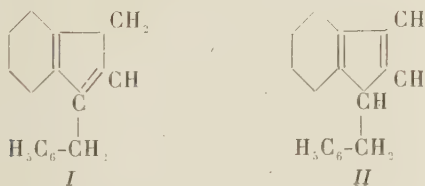
Nous avons vu que les Benzofulvanes et Isobenzofulvanes :



ne constituent pas un seul et même groupe de composés (*page 181*), comme l'admet Thiele.

Il restait cependant à démontrer que dans ces deux types de produits la double liaison occupe effectivement la place que nous lui avons assignée. L'action du brome nous renseigne exactement à ce sujet.

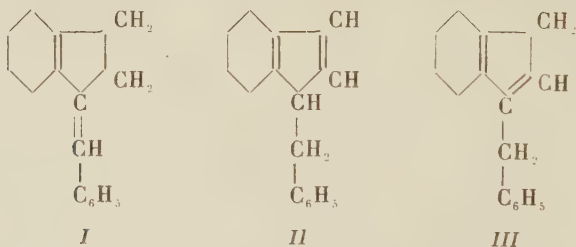
Prenons tout d'abord les deux Benzylindènes préparés, l'un par la méthode de Thiele (*page 173*), l'autre par la méthode magnésienne (*page 174*) :



Nous avons considéré le premier comme un γ -dérivé (*Form. I*), et le second comme un α -dérivé (*Form. II*).

Le Benzylindène de Thiele (1 mol.), soumis, en solution chloroformique, à l'action du brome (2 atomes), absorbe ce métalloïde. La solution, d'incolore qu'elle était, vire au jaune et un dégagement régulier d'acide bromhydrique a lieu (¹). Il s'élimine ainsi 2 molécules d'HBr. Lorsqu'on a distillé le chloroforme et que l'on rectifie le résidu, il passe entre 190 et 195° sous 13 mm, et ne tarde pas à cristalliser. Ce composé ne renferme naturellement plus de brome ; il est jaune de chrome, et fond à 88°. Il a été identifié, par la preuve du mélange, avec le Phénylbenzofulvène.

Il résulte de cette expérience curieuse que le Benzylindène de Thiele a bien la forme d'un γ -dérivé. Sur les trois formules théoriquement possibles pour ce composé, une seule (*III*) permet d'expliquer ce départ d'acide bromhydrique avec régénération du Phénylbenzofulvène.



Si, comme nous l'avons admis, le benzylindène préparé par la méthode magnésienne est bien un α -dérivé

(¹) Nous devons faire remarquer que THIELE (*Ann. chem.*, 1906, t. 347, p. 260) indique que le benzylindène absorbe par molécule deux atomes de brome, et cependant il n'a pu obtenir un bromure cristallisé. Cet auteur ne signale pas de dégagement d'HBr au cours de cette réaction.

(*Form. II*), il doit se comporter autrement vis-à-vis du brome.

Et en fait, il fixe deux atomes de brome, pour donner un dibromure incolore qui n'est pas très stable et perd déjà un peu d'acide bromhydrique spontanément, sans que la solution se colore. Mais ce départ n'est nullement comparable à celui que nous avons observé dans le cas du benzy lindène de Thiele. Aussi, pour provoquer l'élimination complète de l'acide bromhydrique, ai-je traité le dibromure par de la pyridine. Mais, à la rectification, je n'ai obtenu que des résines provenant vraisemblablement de la polymérisation du carbure acétylénique ou allénique formé. En tout cas, je n'ai pas isolé de Phénylbenzofulvène.

La différence de réactions entre ces deux benzy lindènes montre nettement leur différence de structure et justifie nos conceptions.

Les choses sont encore plus nettes dans le cas du diphénylbenzofulvane et du diphénylisobenzofulvane.

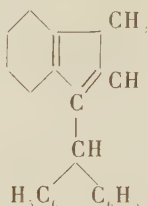
Le Diphénylbenzofulvane $F = 160^\circ$, préparé par action du bromure du diphénylcarbinol sur le magnésien indénique, fixe, en solution chloroformique, deux atomes de brome pour donner un dibromure incolore, bien cristallisé, fusible à 158° , quand on le projette sur le mercure, et à 162° lorsqu'on le dépose sur le bain de mercure avant la température de fusion.

ANALYSE

Br %.....	Trouvé 36,05	Calculé 36,2
-----------	--------------	--------------

Le Diphénylisobenzofulvane, au contraire, obtenu par hydrogénation à l'amalgame d'aluminium du diphénylbenzofulvène, soumis à l'action de deux atomes de brome, perd quantitativement deux molécules d'acide bromhydrique, et l'on obtient le diphénylbenzofulvène ; expérience

explicable seulement en admettant, pour ce composé, la constitution d'un indène γ -substitué :

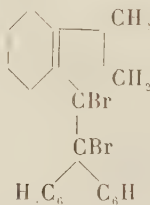


En résumé, cette action du brome sur les benzofulvanes et isobenzofulvanes montre nettement la différence de constitution de ces deux genres de composés et établit sans doute possible que l'hydrogénation des benzofulvènes par l'amalgame d'aluminium se fait, sur le système de doubles liaisons conjuguées, en position 1-4.

§ IV. — Action du Brome sur les Dihydrobenzofulvènes

Le paraméthoxydihydrobenzofulvène fixe quantitativement deux atomes de brome, mais je n'ai pu isoler le dibromure formé à l'état cristallisé, parce qu'il se résinifie rapidement.

Dibromure du Diphényldihydrobenzofulvène



Le Diphényldihydrobenzofulvène fixe quantitativement deux atomes de brome. La bromuration a été effectuée en

solution chloroformique maintenue à 0°. Après élimination du dissolvant, j'obtiens un bromure fusible à 115-117° (*déc.*). Recrystallisé dans la ligroïne, il est bien incolore ; mais il se teinte en jaune avec le temps.

ANALYSE

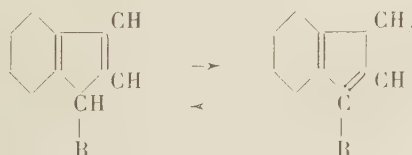
	Calculé pour $C_{21}H_{18}Br_2$	Trouvé
Br°/°.....	36,2	36,2

CHAPITRE III

Discussion de la Théorie de l'Oscillation de la double Liaison indénique

Maintenant que notre expérimentation est développée, il convient d'en extraire tous les arguments qui permettent de discuter la théorie de Thiele sur l'oscillation de la double liaison indénique. Mais il nous faut exposer en détail cette théorie, examiner sur quelle base elle est assise, puisque dans notre Introduction et au cours de notre Travail nous n'en avons donné qu'une idée sommaire.

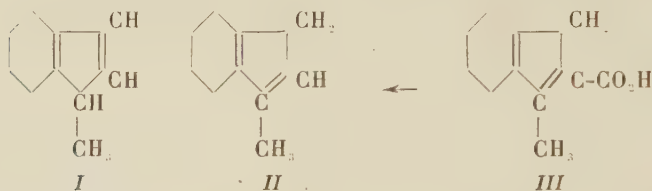
Thiele, en conclusion à ses recherches sur les dérivés indéniques, énonce que, *dans l'indène, la double liaison n'occupe pas une position fixe, mais oscille dans le cycle pentagonal*. De sorte qu'un indène α substitué ne fait qu'un avec un indène γ substitué, par suite de cette oscillation :



et les deux formules que voici ne constituent que la représentation des phases extrêmes du mouvement.

Thiele appuie cette théorie sur les considérations suivantes :

L' α -méthylindène (*Form. I*) préparé par Marckwald ⁽¹⁾ par condensation de l'indène avec l'iodure de méthyle en présence de potasse, est identique au γ -méthylindène (*Form. II*) obtenu par Roser ⁽²⁾ en distillant l'acide méthylindène carbonique (*Form. III*) en présence d'alcalis.



Thiele ⁽³⁾ établit l'identité des deux composés par les arguments que voici :

a) La réaction colorée que donnent ces deux carbures avec l'acide sulfurique est la même ;

b) La fluorescence plus accentuée pour l'un des produits doit être due à une impureté ;

c) La différence basée sur l'étude des picrates ne peut être prise en considération à cause de l'instabilité de ces corps ;

d) Enfin, le méthylindène de Marckwald peut, comme celui de Roser, se condenser avec une molécule d'aldéhyde, en présence d'éthylates alcalins, en donnant naissance au même produit.

De même, Thiele fait remarquer que l' α -benzylindène (ou du moins ce qu'il considère comme tel), préparé

⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1900, p. 1504.

⁽²⁾ *Ann. Chem.*, 1888, t. 247, p. 159.

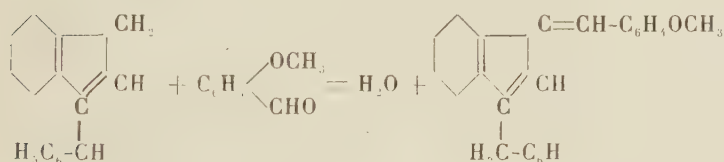
⁽³⁾ *Ann. Chem.*, 1906, t. 347, p. 254.

par condensation du chlorure de benzyle avec l'indène sous l'influence des alcalis peut, comme le γ -benzylindène obtenu par hydrogénation à l'amalgame d'aluminium du Phénylbenzofulvène, se condenser avec une molécule d'aldéhyde, en présence d'éthylates alcalins, pour donner un seul et même produit de condensation.

Le seul argument sérieux dans cet établissement de l'identité des deux corps est la condensation avec les aldéhydes sous l'influence des alcalis; or, on pouvait objecter que l'alcali isomérisait le dérivé α -indénique en dérivé γ .

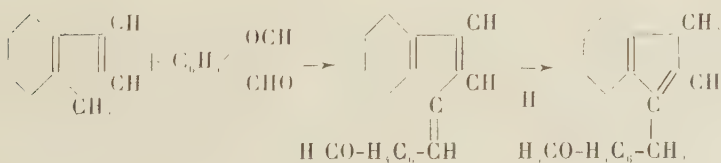
Thiele a bien prévu cette objection et l'a levée de la façon suivante :

Condensons le Benzylindène avec l'aldéhyde anisique; nous obtenons une combinaison à laquelle l'analyse et le mode d'obtention permettent d'attribuer la formule :

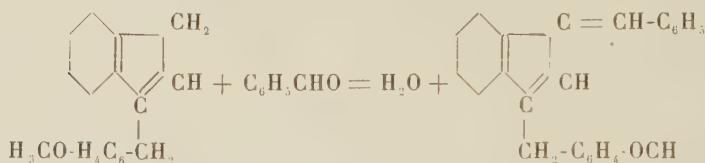


et Thiele l'appelle : Benzylanisylidénindène.

Si nous condensons maintenant l'indène avec l'anisaldéhyde, nous obtenons l'anisylidénindène qui, par réduction à l'amalgame d'aluminium, donne l'anisylindène :

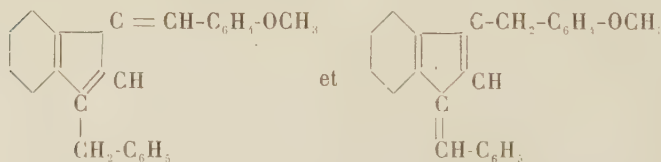


Ce dernier composé conduira, par condensation avec la benzaldéhyde, à l'anisylbenzylidénindène :



En vertu de l'oscillation de la double liaison du cycle pentagonal, on doit s'attendre à ce que les produits de réduction par l'amalgame d'aluminium des deux composés : benzyanisylidénindène et anisylbenzylidénindène soient identiques. Au contraire, si la double liaison indénique est fixe, ces composés seront différents. Or, il se trouve que les deux composés : benzyanisylidénindène et anisylbenzylidénindène sont déjà identiques entre eux.

Thiele considère la transposition de l'un des composés dans l'autre comme impossible ; il conclut que les doubles liaisons du système sont en oscillation et que les positions extrêmes sont les suivantes :



Benzyanisylidénindène = Anisylbenzylidénindène

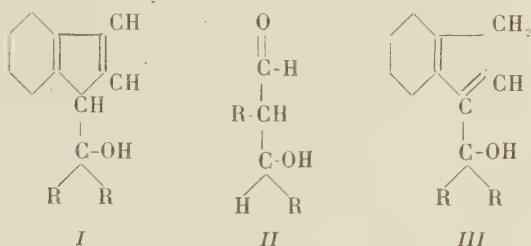
L'identification de ces deux composés a été établie par Thiele par la réaction colorée que donne l'acide sulfurique et par la fusion des deux composés ensemble (*Preuve du mélange*).

Cette théorie de l'oscillation de la double liaison indénique semble ainsi bien fondée.

Cependant, au cours de mes recherches, un certain nombre de faits ne cadraient pas avec elle ; il vint d'autres

expériences qui susciterent le doute dans mon esprit et enfin des arguments décisifs qui m'ont permis d'infirmer la théorie du savant allemand.

En effet, les Benzofulvanols possèdent, d'après leur mode même de formation, la constitution de dérivés α -indéniques (*Form. I*) :



Beaucoup d'autres raisons conduisent à leur conserver cette formule.

Nous avons vu, en effet, que le diméthylbenzofulvanol, le phénylbenzofulvanol, le phénylméthylbenzofulvanol se dédoublaient à la distillation, en régénérant partiellement leurs constituants. Ils se comportent donc comme des aldols. Cela ne tiendrait-il pas à la similitude de structure de ces deux genres de composés ?

Dans les aldols (*Form. II*), l'hydroxyle est en position 3 par rapport à la double liaison carbone-oxygène ; dans les composés α -indéniques, l'OH est également en position 3 par rapport à la double liaison carbone-carbone.

De plus, la forme de dérivés α -indéniques permet d'interpréter la déshydratation facile de nos carbinols avec génération des fulvènes.

Cependant, nous avons vu que nos benzofulvanols se comportent comme dérivés γ -indéniques lorsque nous les condensons avec un aldéhyde sous l'influence de la potasse méthylalcoolique, et, dans ce cas, nous devons leur attribuer la *Formule III*.

J'ai remis en question l'isomérisation possible des Benzofulvanols sous l'influence des agents alcalins, et j'ai tenté de les isoler sous les formes α et γ .

Mais le paraméthoxyphénylbenzofulvanol, soumis à l'action de la potasse ou de l'amidure de sodium, se déshydrate simplement.

Par contre, nous avons vu que le Diméthylbenzofulvanol liquide se transforme en Diméthylbenzofulvanol solide sous l'action de l'acide chlorhydrique, puis de la pyridine. La même transformation a lieu, et beaucoup plus simplement, sous l'influence de la potasse.

Les produits d'oxydation établissent nettement la constitution des deux produits, et là nous obtenons les deux formes α et γ bien distinctes.

Dans le cas des Benzyliindènes, nous avons également isolé les deux isomères : l'un, liquide, préparé par la méthode magnésienne ; l'autre, solide, préparé par la méthode de Thiele-Weissgerber.

Le premier devait être considéré comme la forme α , le second comme la forme γ . Ici encore, on isomérisait facilement par la potasse la forme α en γ . De plus, l'action du brome montre que le Benzyliindène solide est bien un dérivé γ .

Le cas des Diphénylbenzofulvane et Isobenzofulvane que nous avons isolés tous deux cristallisés est plus topique encore.

Tout récemment, M^{lle} Rebecca Grinberg ⁽¹⁾ a fait connaître des résultats qui s'accordent complètement avec ceux que nous venons d'exposer et que nous avions en mains depuis longtemps, mais dont la publication n'a été retardée que par des causes indépendantes de notre volonté. Nous avions d'ailleurs, il y a plusieurs années déjà, fait allusion aux recherches entreprises sur ce point,

(1) Thèse d'Université, Grenoble 1914.

notamment dans un mémoire présenté au Congrès de l'A. F. A. S., à Dijon, en 1911 (p. 191 du volume), et dans une note aux *Comptes Rendus de l'Académie en 1912* (t. 154, p. 364), publiés en collaboration avec M. Grignard.

M^{lle} Rebecca Grinberg a isolé deux Diphénylindènes isomères :



le premier transformable dans le second sous l'action de la potasse.

En somme, il ne peut plus être question de l'oscillation de la double liaison dans le noyau indénique.

Comment expliquer alors les expériences de Thiele sur lesquelles cette théorie repose ?

Très simplement. En effet, les méthylindènes de Marckwald et de Roser ne peuvent être qu'identiques puisqu'ils sont préparés tous deux en présence d'alcalis, et nous savons qu'en présence de ce réactif il ne peut exister que le dérivé γ .

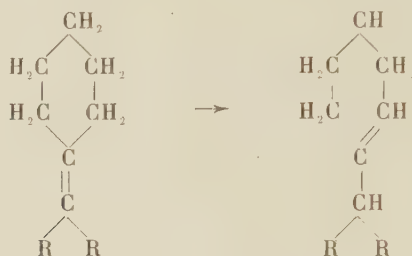
D'autre part, le Benzy lindène préparé par condensation du chlorure de benzyle avec l'indène sous l'action de la potasse est pour la même raison un dérivé γ , et il n'y a rien d'étonnant à ce qu'il soit identique avec le benzy lindène obtenu par hydrogénation du benzy lidénindène à l'amalgame d'aluminium. Nous avons vu, en effet, que cette hydrogénation a lieu en 1-4 et donne des indènes γ -substitués.

Il reste à expliquer l'identité du Benzy lanisylidénindène et de l'Anisylbenzy lidénindène.

Mais remarquons que, dans ce cas, il y a en réalité quelque chose de plus que l'oscillation de la double liaison indénique dans le cycle pentagonal. Il y a oscillation des

deux doubles liaisons, avec cette particularité que l'une primitivement nucléaire devient intra-nucléaire et inversement.

Or, Wallach (1) a étudié ces transpositions de double liaison dans les corps du type cyclohexène substitué :



et ce savant a montré qu'elles n'avaient lieu que sous l'action des acides forts et ne constituaient pas, par conséquent, dans cette série tout au moins, un phénomène d'oscillation.

Il m'a été donné d'observer une transposition du même genre dans la série indénique, et j'aboutis aux mêmes conclusions que Wallach.

Aussi, pour expliquer l'identité des deux produits de Thiele, pourrait-on admettre avec plus de vraisemblance que la potasse isomérisé une forme dans l'autre, sans qu'il nous soit possible cependant, jusqu'à présent, de préciser dans quel sens se fait l'isomérisation.

(1) *Ann. Chem.*, 1908, t. 360, p. 26.

CINQUIÈME PARTIE

Relations entre la Couleur et la Constitution des Hydrocarbures

Thiele ⁽¹⁾ a donné des lois relatives à la coloration des hydrocarbures fulvéniques ; le chromophore, dans ces carbures, est constitué par l'enchaînement de trois doubles liaisons croisées (*Form. I*).

La transformation d'une double liaison du noyau pentagonal en double liaison aromatique amoindrit la puissance de ce chromophore. Ainsi le Benzofulvène donnera, toutes choses égales d'ailleurs, des dérivés moins colorés que le Fulvène lui-même, et le Dibenzofulvène donnera des dérivés encore moins colorés que les deux autres types.

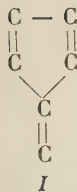
Les synthèses d'hydrocarbures colorés que nous avons effectuées nous permettent de vérifier cette loi.

Par exemple, alors que le Diméthylfulvène est jaune légèrement orangé, le Diméthylbenzofulvène est jaune d'or, et le Diméthyldibenzofulvène est incolore à l'état pur. (*Tableau p. 210, ligne II.*)

Autre exemple: le Diphénylfulvène est rouge-rubis ; le Diphénylbenzofulvène est jaune légèrement orangé ; le Diphényldibenzofulvène est incolore à l'état pur, coloré en solution. (*Tableau p. 210, ligne IV.*)

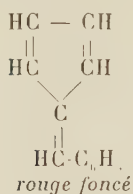
Thiele a montré, en outre, que lorsque les atomes d'hydrogène du groupe méthylénique des prototypes sont substitués par des radicaux phénylés, la coloration devient plus intense que lorsque les substituants sont aliphatiques.

Le tableau suivant, établi sur les résultats acquis tant par les expérimentateurs antérieurs que par nous, permet

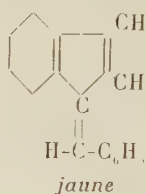


⁽¹⁾ *D. ch. G.*, 1900, p. 666.

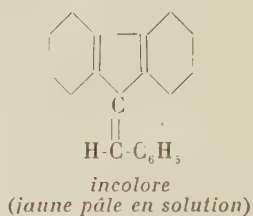
la vérification des deux règles de Thiele en le parcourant soit horizontalement, soit verticalement.



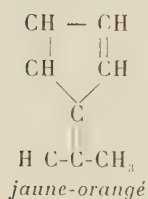
rouge foncé



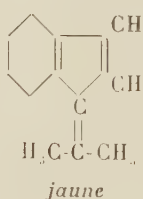
jaune



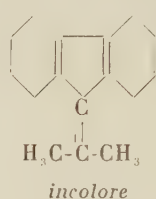
incolore
(jaune pâle en solution)



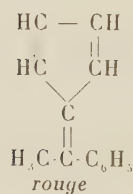
jaune-orangé



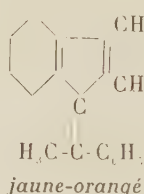
jaune



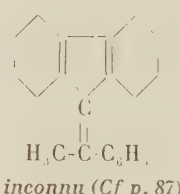
incolore



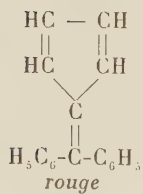
rouge



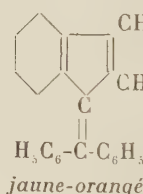
jaune-orangé



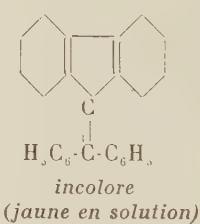
inconnu (Cf p. 87)



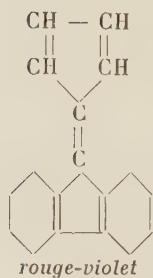
rouge



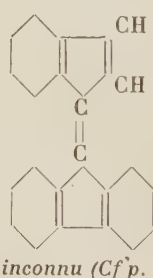
jaune-orangé



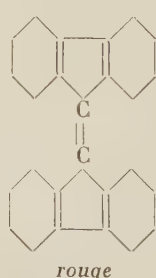
incolore
(jaune en solution)



rouge-violet



inconnu (Cf p. 80)



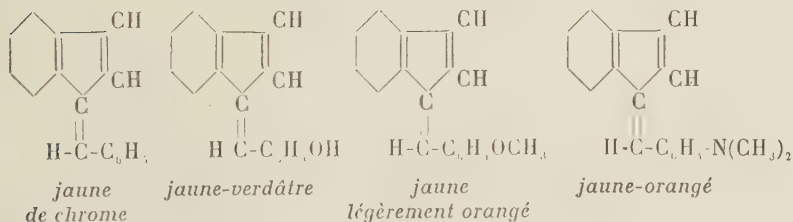
rouge

On peut remarquer que nous n'avons pas atteint le bleu dans nos synthèses de Fulvènes. Il est vraisemblable cependant qu'en introduisant des radicaux diphényle et naphtyle on arriverait à ces teintes. C'est ce que nous nous proposons d'examiner dans des recherches ultérieures.

REMARQUE I. — Les Dibenzofulvènes sont généralement incolores à l'état solide et jaunes en solution. Cependant, le Diphénylnédibenzofulvène est rouge; cela tient à ce qu'il renferme deux fois le chromophore fulvénique.

REMARQUE II. — J'ai introduit, dans certains des hydrocarbures du tableau précédent, les auxochromes hydroxyle, méthoxyle, méthylènedioxyle et diméthylaminé. Ils apportent là, comme dans les autres molécules, leur exaltation de la coloration. En particulier, alors que le Diphénylnédibenzofulvène est incolore, le tétraméthyldiaminodibenzofulvène est jaune-orangé.

Mais je n'ai pu, naturellement, examiner que la couleur des cristaux, et celle-ci dépend de nombreux facteurs, en particulier de la disposition des faces, de la grosseur et de la forme des cristaux, de la finesse de la poudre cristalline; de sorte qu'une telle comparaison ne peut conduire qu'à des conclusions trop vagues, étant donné que les combinaisons étudiées ont des constitutions analogues et que les différences de nuances ne sont pas trop marquées, comme on peut s'en rendre compte par l'examen de la série suivante :



De sorte qu'il est nécessaire, pour donner des conclusions plus précises, de faire la comparaison des corps en solution, dans des conditions identiques pour tous. L'examen du spectre d'absorption, tant dans le spectre visible que dans l'ultra-violet, va nous permettre des comparaisons quantitatives.

Dans l'absorption, on pourra distinguer la qualité et l'intensité.

La qualité sera définie par la place de ces rayons dans l'échelle spectrale.

L'intensité pourra être mesurée par des procédés photométriques (spectrophotomètre, etc.) ; elle sera d'autant plus grande que l'absorption sera moindre pour une région donnée.

L'étude que nous avons faite ne permet pas de donner de mesures des intensités, n'ayant pas eu en main de spectrophotomètre ; mais elle nous fournit cependant des indications assez précieuses d'après le degré apparent de l'impression photographique.

Avec les plaques ordinaires, cette impression est surtout marquée pour la partie la plus réfrangible du spectre visible et pour toute l'étendue de l'ultra-violet. C'est cette dernière portion, rarement explorée jusqu'ici, que nous avons surtout étudiée.

Les études antérieures nous ont appris qu'il était bon de prendre le spectre d'absorption sous des concentrations différentes et de superposer ainsi une dizaine de spectres d'un même composé : opérations qui, avec les spectrographes à châssis multiplicateurs, se réalisent très facilement. Ce mode d'observation permet de se rendre compte très exactement des particularités de l'absorption, puisqu'il n'y a pratiquement pas de solution de continuité. Il permet, en outre, de dresser des courbes qui schématisent sans ambiguïté l'allure de l'absorption. C'est ce mode d'inscription que nous avons employé, mais en le simpli-

fiant. Comme dans nos expériences, nous nous sommes servi du spectrographe Cornu, à deux prismes de quartz, construit par Pellin, qui ne permet de prendre qu'une seule photographie à la fois, nous avons limité à trois, le plus souvent à quatre, le nombre des observations faites sur un même corps. Malgré les solutions de continuité, les épreuves permettent d'avoir une idée exacte des phénomènes.

Nous donnons, dans ce mémoire, les reproductions de nos épreuves, suivant en cela les conseils du professeur E. Purvis, disciple de Hartley. Ce savant, dans une communication privée à mon ami Lasseur (11 juin 1914), déclare qu'il préfère donner les photographies plutôt que de dresser les courbes, de façon à laisser faire l'interprétation au lecteur lui-même.

Nous avons pris comme source lumineuse l'arc au fer, dont les différentes raies sont maintenant très exactement repérées. (*Atlas de Fabry et Buisson.*)

C'est M. Charpentier, professeur à la Faculté de Médecine, au laboratoire duquel le présent travail a été effectué, qui a bien voulu se charger de l'étalonnage du spectre-référence (*cliché I*). Les longueurs d'ondes sont exprimées en $\mu\mu$, bien que l'unité la plus généralement employée pour ces recherches soit l'angström. Mais, comme nous donnons les chiffres à un ou deux $\mu\mu$ près, cette unité convient mieux et la précision, pour le but que nous nous proposons, est largement suffisante.

La solution était contenue dans une cuve en quartz, à faces parallèles, et l'épaisseur de la couche liquide était de 6 m/m 1.

Le dissolvant était l'alcool éthylique absolu du commerce, très transparent, on le sait, aux rayons de cette région du spectre.

Nous avons pris des solutions des différents corps étudiés, en proportions moléculaires, ce qui nous permet de conclure exactement de l'influence relative des différents

substituants. La concentration a généralement varié entre $N/1.000$ et $N/10.000$.

En ce qui concerne les hydrocarbures eux-mêmes, l'examen a porté sur l'Ethylbenzofulvène, le Diéthylbenzofulvène, le Phénylbenzofulvène et le Diphénylbenzofulvène. De cette façon, on peut étudier l'influence relative sur la coloration d'un ou de deux radicaux gras; puis d'un ou deux radicaux aromatiques.

Ethylbenzofulvène

Formule page 130

Liquide, E = 140-141° sous 20 mm

P.M = 136

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
$N/1.000$	Spectre normal jusqu'à	316
	Zone d'absorption entre	316 et 271
	Particulièrement marquée de part et d'autre de.	310
	Raie lumineuse nette à.	310
	Absorption intense de	290 à 288
$N/2.000$	Absorption continue au delà de.	267
	Spectre normal jusqu'à	315
	Zone d'absorption de.	315 à 275
$N/5.000$	Raie lumineuse à	310
	Absorption continue au delà de.	266
	Spectre normal jusqu'à	261
$N/10.000$	Absorption continue au delà de.	261
	Spectre normal jusqu'à	249
	Absorption continue au delà.	

Cliché II.

Diéthylbenzofulvène*Formule page 138*

Liquide, E = 140-143° sous 15 mm.

P.M = 184

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
N/1.000	Spectre normal jusqu'à	271
	Absorption continue au delà.	
N/2.000	Spectre normal jusqu'à	267
	Absorption continue au delà.	
N/3.000	Spectre normal jusqu'à	267
	Bande d'absorption de.	267 à 262
	Deux raies lumineuses très fines à	266
	Absorption continue au delà de.	238
N/10 000	Spectre normal jusqu'à	235
	Absorption continue au delà.	

*Cliché III.***Phénylbenzofulvène***Formule page 131*

F = 88°

P.M = 204

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
N/1.000	Spectre normal jusqu'à	370
	Absorption continue au delà.	
N/3 000	Spectre normal jusqu'à	350
	Zone d'absorption de.	350 à 322
	Complète de.	338 à 330
	Absorption continue au delà de.	292
N/10.000	Spectre normal jusqu'à	335
	Bande d'absorption de	335 à 330
	Bande d'absorption de.	281 à 275
	Absorption continue au delà de	272

Cliché IV

Diphénylbenzofulvène

Formule page 141

F = 111-112°

P.M = 280.

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
N/1.000	Spectre normal jusqu'à	397
	Absorption en dégradé de	397 à 372
	Absorption continue au delà de.	372
N/3.500	Spectre normal jusqu'à.	336
	Bande d'absorption de.	336 à 330
	Zone d'absorption de.	289 à 276
	Zone d'absorption de.	268 à 261
	Absorption continue au delà de.	257
N/5.000	Spectre normal jusqu'à	349
	Zone d'absorption entre	349 et 322
	Complète entre.	336 et 330
	Zone d'absorption entre	289 et 276
	Zone d'absorption entre	266 et 261
	Absorption continue au delà de.	250
N/10.000	Spectre normal jusqu'à	334
	Bande d'absorption de.	334 à 330
	Absorption continue au delà de.	244

Cliché V

INTERPRÉTATION

Le diéthylbenzofulvène a une absorption moins marquée que l'éthylbenzofulvène. L'introduction d'un groupement éthyle dans l'éthylbenzofulvène produit donc un effet hypsochrome, peu marqué il est vrai, mais cependant indéniable.

Maintenant, si l'on compare le spectre du phénylbenzofulvène à celui de l'éthylbenzofulvène, l'effet bathochrome du groupe phényle est marqué d'une part par ce fait que l'absorption continue avance du côté du spectre visible, d'autre part par l'apparition de bandes d'absorption vers la région bleue du spectre,

On peut observer, en outre, que le diphenylbenzofulvène et le phénylbenzofulvène ont une bande d'absorption commune située vers le bleu ; ce que l'on ne pouvait nullement prévoir, c'est que l'introduction d'un nouveau groupe phényle dans le phénylbenzofulvène a produit un effet hypsochrome dans cette région de l'échelle spectrale. Ceci est nettement visible par l'examen comparé des spectres du phénylbenzofulvène et du diphenylbenzofulvène aux dilutions de $N/10.000$. Le phénomène apparaît déjà, quoique moins nettement, aux concentrations de $N/5.000$.

L'influence des auxochromes sur la coloration est étudiée en prenant comme hydrocarbure le phénylbenzofulvène (*Description du spectre page 215, cliché IV*), et en lui comparant le parahydroxyphénylbenzofulvène, le paraméthoxyphénylbenzofulvène, le méthylènedioxyphénylbenzofulvène, et enfin le paradiméthylaminophénylbenzofulvène :

Parahydroxyphénylbenzofulvène

Formule page 133

F = 138-139°

P.M = 220

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
$N/1.000$	Spectre normal jusqu'à.	397
	Absorption continue au delà.	
$N/3.500$	Spectre normal jusqu'à.	389
	Bande d'absorption de.	389 à 322
	Zone d'absorption de.	258 à 239
	Raies lumineuses de.	247 à 245
	Absorption continue au delà de.	232
$N/5.000$	Spectre normal jusqu'à.	364
	Zone d'absorption de.	364 à 330
	Absorption continue au delà de.	235
$N/10.000$	Spectre normal jusqu'à.	235
	Absorption continue au delà.	

Cliché VI

Paraméthoxyphénylbenzofulvène

Formule page 131

F = 118-119°

P.M = 234

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
N/1.000	Spectre normal jusqu'à	397
	Absorption continue au delà	
N/3.000	Spectre normal jusqu'à	372
	Bande d'absorption de	372 à 323
	Bande d'absorption de	292 à 272
	Absorption continue au delà de	268
N/7.000	Spectre normal jusqu'à	362
	3 bandes d'absorption réparties de	362 à 330
	Absorption complète au delà de	256
N/10.000	Spectre normal jusqu'à	346
	3 Bandes d'absorption réparties de	360 à 330
	Absorption complète au delà de	255

Cliché VII

Méthylènedioxyphénylbenzofulvène

Formule page 132

F = 113-114°

P.M = 248

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
N/1 000	Spectre normal jusqu'à	403
	Absorption continue au delà	
N/3.000	Spectre normal jusqu'à	372
	Zone d'absorption entre	372 et 330
	Absorption complète vers	370, 360, 347
	Absorption continue à partir de	271
N/8.500	Spectre normal jusqu'à	362
	Zone d'absorption entre	362 et 330
	Absorption complète vers	362, 347, 336
	Bande d'absorption de	253 à 252
	Absorption continue au delà de	244
N/10.000	Spectre normal jusqu'à	258
	Bande d'absorption de	253 à 252
	Absorption continue au delà de	247

Cliché VIII

Paradiméthylaminophénylbenzofulvène

Formule page 135

F = 163°

P.M = 247

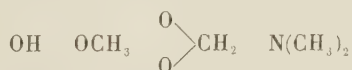
CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
N/1.000	Spectre normal jusqu'à.	445
	Bande d'absorption de	445 à 323
	Bande d'absorption de	321 à 310
	Absorption continue au delà de.	295
N/3.500	Spectre normal jusqu'à.	444
	Bande d'absorption de	444 à 360
	Absorption continue au delà de.	267
	Une raie lumineuse fine à	260
N/5.000	Autre raie lumineuse fine à	257
	Spectre normal jusqu'à.	438
	Bande d'absorption de	438 à 368
	Absorption continue au delà de.	267
N/10.000	Spectre normal jusqu'à.	267
	Absorption continue au delà.	

Cliché IX

INTERPRÉTATION

Dans les spectres du phénylbenzofulvène, du para-hydroxyphénylbenzofulvène, du paraméthoxyphénylbenzofulvène, du méthylènedioxy-3-4 phénylbenzofulvène et du paradiméthylaminophénylbenzofulvène, on observe une bande commune située dans la région bleue du spectre, à la dilution N/5.000.

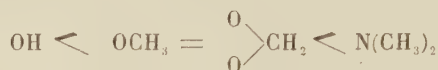
L'introduction des auxochromes



provoque un déplacement de cette bande du côté du

spectre visible. Cette zone d'absorption est située entre 350 et 322 pour le phénylbenzofulvène lui-même.

De ce point de vue, nous pourrions placer les auxochromes par puissance croissante :



Tous ont, du reste, un effet bathochrome.

Quant à l'absorption continue, observée à la dilution de $N/1.000$, elle permet de classer les auxochromes de la façon suivante :



Les considérations précédentes montrent que les groupes



ont une action du même ordre de grandeur et que le groupe $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ leur est nettement supérieur comme effet bathochrome. Ce résultat est conforme aux conclusions formulées antérieurement (1).

Cependant d'autres observations vont nous permettre de différencier les groupes

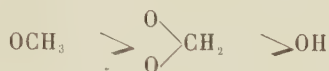


A dilutions égales, la transparence aux rayons lumineux est plus vite atteinte pour le parahydroxyphénylbenzofulvène que pour le méthylènedioxyphénylbenzofulvène, et celui-ci laisse à son tour plus rapidement passer la lumière que le paraméthoxyphénylbenzofulvène. Nous

(1) Cf. URBAIN. *Introduction à l'étude de la Spectroscopie* (Paris), 1911, p. 207.

LEY. *Farbe und Constitution*, 1911 (Leipzig), p. 49.

n'avons fait aucune détermination soit colorimétrique, soit spectrophotométrique dans cet ordre d'idées; mais il résulte clairement de l'examen des clichés que l'on peut, de ce point de vue, classer les auxochromes précédents dans l'ordre :



Diphénylbenzofulvanol

Formule page 76

F = 131-132°

P.M = 298

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
N/1.000	Spectre normal jusqu'à	270
	Absorption continue au delà.	
N/5.000	Spectre normal jusqu'à	240
	Absorption continue au delà.	
N/10.000	Spectre se confondant avec celui de l'alcool absolu.	

Cliché X

Diphényldihydrobenzofulvanol

Formule page 165

F = 92°

P.M = 300

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
N/1.000 N/5.000 N/10.000	Spectre normal partout.	

Cliché XI

Diphénylisobenzofulvane

Formule page 479

F = 115-116°

P.M. = 282

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
N/1.000	Spectre normal jusqu'à Absorption continue au delà.	267
N/5.000	Spectre identique à celui de l'alcool.	
N/10.000	— — — — —	

Cliché XII

Diphényldihydrobenzofulvène

Formule page 166

F = 91-92°

P.M. = 282

CONCENTRATION	DESCRIPTION DU SPECTRE	λ
N/1.000	Spectre normal jusqu'à Absorption continue au delà.	339
N/5.000	Spectre normal jusqu'à Absorption continue au delà.	237
N/10.000	Le même.	

Cliché XIII

INTERPRÉTATION

Dans les composés que nous venons d'étudier, nous ne pouvons déceler aucune bande d'absorption, quoiqu'ils renferment tous trois noyaux benzéniques dans leurs molécules. Ceci montre, une fois de plus, que la règle qui

admet que les composés benzéniques possèdent une absorption par bandes n'est pas générale ⁽¹⁾.

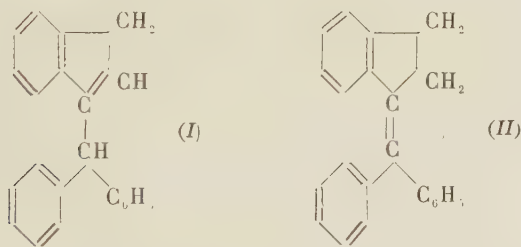
Le diphenylbenzofulvanol, le diphenyldihydrobenzofulvanol et le diphenylisobenzofulvane, constituent, pour le spectre ultra-violet, une série de composés transparents.

Le diphenyldihydrobenzofulvène, au contraire, à la dilution N/1.000, a une absorption continue bien marquée.

La seule comparaison des spectres d'absorption du diphenylisobenzofulvane et du diphenyldihydrobenzofulvène, à la dilution N/1.000 permet la différenciation de ces deux produits, et ceci confirme la règle suivante, émise par MM. Crymble, Stewart, Wright et Glendinning ⁽²⁾ :

« De deux substances isomères contenant deux ou plusieurs doubles liaisons, le composé dont la molécule contient la plus longue chaîne de doubles liaisons conjuguées aura le plus grand pouvoir absorbant dans la région du spectre au delà de celle où les bandes d'absorption font leur apparition. »

Le résultat obtenu était donc à prévoir, par simple examen des formules :



Dans le diphenylbenzofulvane, la plus longue chaîne de conjugaisons renferme 4 doubles liaisons, tandis que dans

⁽¹⁾ URBAIN. *Introduction à l'étude de la Spectroscopie*, Paris, 1911.

⁽²⁾ *Journ. of chem. Soc.*, 1911, p. 451.

le diphényldihydrobenzofulvène la chaîne contient 7 chaînons. Nous voyons ainsi que l'absorption des radiations lumineuses se déplace vers la partie visible du spectre au fur et à mesure que la chaîne des doubles liaisons en positions conjuguées devient plus grande dans la molécule.

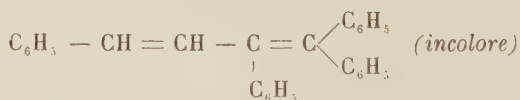
Et ceci est un fait absolument général. Ainsi le benzène ⁽¹⁾, qui renferme trois doubles liaisons en position conjuguée, absorbe moins que le naphthalène ⁽²⁾, qui en possède 5, et celui-ci a une absorption moins marquée que le fluorène ⁽³⁾, qui en possède 6.

De plus, il résulte du travail de Stobbe et Ebert ⁽⁴⁾ que la double liaison jouit d'un effet bathochrome nettement plus puissant que la triple liaison. Le stilbène, par exemple, absorbe les radiations de plus longues longueurs d'onde que le tolane. Le diphénylbutadiène absorbe plus que le diphényldiacétylène.

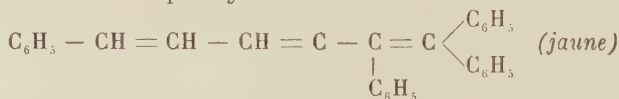
Il semble donc bien que ce soit l'accumulation des doubles liaisons en position conjuguée qui déplace rapidement l'absorption vers le spectre visible et, par suite, qui apporte la coloration dans les hydrocarbures.

En effet, le diphénylbutadiène est incolore et le diphénylhexatriène ⁽⁵⁾ est coloré, alors qu'aucun enchaînement particulier ne différencie le second du premier.

Il en est de même pour l' α - α - β - δ tétraphénylbutadiène :



et le 1-1-2-6 tétraphénylhexatriène :



⁽¹⁾ *Jour. of. chem. Soc.*, 1905, p. 1332.

⁽²⁾ *Id.*, 1908, p. 1902.

⁽³⁾ *Id.*,

⁽⁴⁾ STOBBE et EBBERT. *D. ch. G.*, 1911, p. 1289.

⁽⁵⁾ *Journ. of chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 372.

On pourrait citer de nombreux exemples analogues.

Aussi, pour bien mettre en évidence ce fait que la couleur dans les hydrocarbures n'apparaît pas brusquement, mais vient au contraire par étapes, nous pourrions dire qu'un corps coloré est celui qui, recevant l'ensemble des radiations lumineuses, en absorbe une partie et laisse passer les autres révélables, non plus nécessairement par l'œil, mais par un réactif beaucoup plus sensible : la plaque photographique, par exemple. (On possède à l'heure actuelle, par application du principe Draper-Vogel, des plaques photographiques de sensibilités très variées et pouvant s'adapter à plusieurs octaves des radiations lumineuses).

Cette définition présente de nombreux avantages sur celle généralement donnée du corps coloré, que l'on peut formuler, comme on sait : tout corps coloré est celui qui, recevant l'ensemble des radiations lumineuses, absorbe certains rayons et en laisse passer d'autres produisant une sensation sur les centres visuels ⁽¹⁾.

Les inconvénients de cette définition sont multiples : les longueurs d'onde que l'œil peut percevoir sont variables selon les individus. Si la moyenne perçoit les radiations comprises entre $0\ \mu\ 81$ (Helmholtz) et $0\ \mu\ 4$, certains yeux, par exemple les yeux dépourvus de cristallin, peuvent explorer des régions plus étendues du côté de l'ultra-violet, quelquefois jusqu'à $0\ \mu\ 340$ ⁽²⁾. En un mot, il y a surtout, dans ce qu'on appelle la couleur d'un corps, un élément subjectif, et comme il n'y a qu'une partie réduite des ondes lumineuses qui sont perçues par l'œil, en dehors de cette fraction les corps sont déclarés incolores. En outre,

(1) Afin de ne pas choquer la terminologie actuellement admise, on pourrait employer une nouvelle expression pour le corps « coloré » tel que nous l'entendons ; nous pourrions dire : « corps radiolé », par exemple.

(2) G. CHARPENTIER : *Sur les Phénomènes rétiniens*. Congrès International de Physique, Paris, 1900.

avec cette définition, on ne comprend pas pourquoi de deux corps, de structure tout à fait analogues, diphénylbutadiène et diphénylhexatriène, l'un est coloré alors que l'autre est parfaitement incolore.

Au contraire, avec la nouvelle définition, les deux composés sont colorés; il n'y a, relativement à cette propriété, plus une différence d'essence comme l'impliquait l'ancienne définition, mais simplement une différence de degré.

De plus, la nouvelle définition est objective et s'étend en principe à toutes les radiations lumineuses. En fait, comme le réactif le plus commode est la plaque photographique, elle est, à l'heure actuelle, pratiquement applicable entre $2\ \mu$ et $0\ \mu$ 1.

Du reste, cette définition ne fait que préciser des idées émises antérieurement. C'est ainsi que Curtiss, en 1910, dans une conférence à la Société chimique américaine ⁽¹⁾, disait que pour un œil plus sensible que le nôtre, le benzène paraîtrait coloré.

En remontant plus haut encore, Kaufmann ⁽²⁾, en 1904, préconisait l'étude de l'absorption dans toute l'étendue du spectre, de l'infra-rouge à l'ultra-violet, comme susceptible de fournir de précieux documents sur les relations entre la couleur et la constitution.

Mais la définition que nous avons donnée ne pourra entrer définitivement dans la pratique que lorsqu'on examinera régulièrement, au laboratoire, les spectres d'absorption des composés.

Voyons maintenant les théories données pour expliquer la coloration des hydrocarbures, théories qui, naturellement, se rapportent à l'ancienne définition du corps coloré.

⁽¹⁾ *Am. chem. Soc.*, 1910, p. 795.

⁽²⁾ *Chem. Vorträge*, 1904, p. 277.

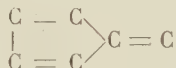
Nous avons déjà été amené, pour la clarté de l'exposition, à développer les vues de Graebe, de Thiele et de Haller et Guyot. Rappelons-les ici succinctement :

Graebe attribue la coloration des hydrocarbures à la présence du groupe :



et montre que la condensation des groupes substituants sur eux-mêmes provoque une exaltation de la coloration.

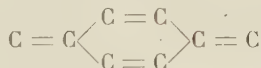
Thiele précise davantage et met en évidence le système de trois doubles liaisons croisées :



qui constitue le chromophore des fulvènes.

Haller et Guyot, généralisant les vues de Nietzky, expliquent la coloration du diphenylantracène par la présence d'un complexe orthoquinonique dans la molécule.

Par analogie, la coloration des hydrocarbures de la série du quinodiméthane est fonction du groupe quinoïde :



Mais, en réalité, nous avons ici des explications adaptées à des cas particuliers plutôt que de véritables théories, et, en fait, la première théorie embrassant tous les hydrocarbures colorés pour l'œil, est due à Kaufmann ⁽¹⁾.

Nous allons l'esquisser dans ses grands traits :

Pour cet auteur, la couleur des hydrocarbures est due à la non-saturation de la molécule ; cependant ni une, ni

(1) *Chem. Vorträge*, 1904, p. 277.

deux doubles liaisons, pas plus d'ailleurs qu'une triple liaison ne sont capables de provoquer la coloration. Il faut, pour le moins, trois doubles liaisons pour provoquer l'apparition d'une faible coloration dans la molécule.

« Une circonstance éminemment favorable à l'apparition de la couleur, écrit Kaufmann, est la présence du noyau pentagonal non saturé. Exemples : fulvènes, acénaphylène. Cependant, ce serait une grave erreur de croire que la présence de ce noyau pentagonal à caractère incomplet est indispensable pour provoquer la coloration : le phénylanthracène ⁽¹⁾ et le méthylphénylanthracène de Baeyer, quoique ne le possédant pas, sont colorés ».

Kaufmann admet alors en thèse générale que la couleur des hydrocarbures est due à « l'accumulation des doubles liaisons », et ce savant émet l'idée que les systèmes de doubles liaisons conjuguées, en tant qu'accumulation de doubles liaisons, devraient faire l'objet de recherches, car il est certain que de tels enchainements favorisent et exaltent l'absorption sélective de la lumière.

Cet auteur, se basant sur la comparaison du benzène et du fulvène, établit que le mode de groupement des doubles liaisons intervient pour apporter la couleur et il introduit la notion de densité des doubles liaisons : le groupement des doubles liaisons est plus dense dans le fulvène que dans le benzène. Pour le premier, trois atomes de carbone sont nécessaires pour supporter les doubles liaisons, alors que pour le second il en faut quatre. C'est ce qui explique que le fulvène est coloré et le benzène incolore.

Plus récemment, en 1910, Curtiss ⁽²⁾ constata que « dans chaque composé coloré il y a une série de points de non-saturation ou de doubles liaisons qui s'influencent mu-

⁽¹⁾ *Ann. chem.*, 1880, t. 202, p. 61.

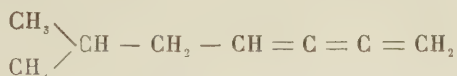
⁽²⁾ *Am. chem. Soc.*, 1910, p. 795.

tuellement ou avec les groupes auxochromes pour provoquer ou accentuer la couleur ; mais, pour cet auteur, la cause finale de la coloration ne doit pas être cherchée dans la simple présence d'un chromophore, comme Witt le supposait, mais doit résider dans quelque condition dynamique particulière des molécules ou des atomes, condition qui permet d'arrêter ou de transmettre les vibrations de l'éther.

Ces considérations sont trop imprécises, et la seule théorie à retenir est celle de Kaufmann.

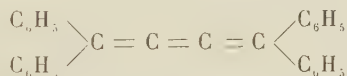
Nous sommes bien d'accord avec lui pour dire que c'est *l'accumulation des doubles liaisons qui amène la coloration*, mais nous précisons en ajoutant *qu'elles doivent être en positions conjuguées*.

En effet, si les vues de Kaufmann étaient justes, l'hydrocarbure hexavalent découvert par Grignard ⁽¹⁾, possédant trois doubles liaisons contiguës, devrait être coloré. Mais le méthyl-2 heptatriène-4-5-6 :



est incolore.

Bien plus, l' α - α - δ - δ tétraphénylbutadiène de Purdie et Arup ⁽²⁾ :



est lui-même incolore, et cependant il possède, en plus du précédent, les doubles liaisons apportées par les quatre groupes phényles.

Par contre, nous avons vu que le Diphénylhexatriène est jaune, et cela tient à ce que les doubles liaisons, au lieu d'être accumulées d'une façon quelconque, forment

⁽¹⁾ *Bul. Soc. Chim*, 1899, p. 576.

⁽²⁾ *Journ. of chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 1538 et 1543.

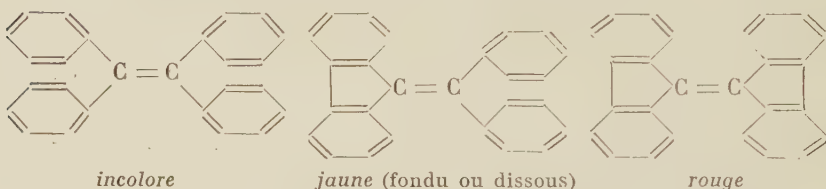
une chaîne ininterrompue de doubles liaisons conjuguées.

Mais à cette condition essentielle que nous venons d'examiner, on peut adjoindre trois règles secondaires.

La première peut se formuler ainsi :

Plus le nombre de conjugaisons est grand, pour un même nombre de liaisons, plus la molécule est colorée.

Ainsi, alors que le tétraphényléthène est incolore, le diphényldibenzofulvène est jaune lorsqu'il est fondu, et le diphénylnédibenzofulvène est d'un beau rouge.



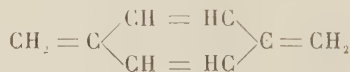
C'est que les liaisons qui réunissent directement les noyaux phénylés dans les deux derniers hydrocarbures, provoquent de nouvelles conjugaisons des doubles liaisons.

La deuxième règle secondaire a déjà été énoncée par Kaufmann. Elle est relative à la densité des doubles liaisons mais nous définirons cette densité d'une façon plus précise comme le rapport du nombre des doubles liaisons au nombre d'atomes de carbones minimum qui forme le support. Et nous formulerons la deuxième règle secondaire :

Plus la densité des doubles liaisons sera grande (mais il faut qu'elles soient en positions conjuguées), plus la molécule sera colorée.

Ainsi, pour reprendre l'exemple simple de Kaufmann, le nombre de conjugaisons dans le benzène et le fulvène est de trois ; mais la densité des doubles liaisons est $3/4$ dans le benzène et $3/3$ dans le fulvène.

Dans le quinodiméthane, le nombre des conjugaisons et



la densité des doubles liaisons en positions conjuguées sont aussi grands que possible.

Ces vues permettent d'expliquer la coloration du pérylène de Stoll :



Nous observons dans ce carbure un cycle hexagonal d'atomes de carbones qui sont tous porteurs d'une double liaison, et ces six doubles liaisons sont conjuguées deux à deux.

Enfin, nous pouvons énoncer la troisième règle concernant l'intensité de la coloration de la façon suivante : *Plus la molécule renferme de doubles liaisons à caractère éthylénique, plus la molécule est colorée, toutes autres conditions égales d'ailleurs.*

Kaufmann a déjà mis en évidence le fait que certains groupements représentés par le même schéma $C \equiv C$ n'ont cependant pas le même degré de saturation. Il est évident, en effet, quoique jusqu'à présent nous n'ayons pas de méthode de mesure de la non-saturation, qu'une double liaison benzénique est plus saturée qu'une double liaison du cyclohexène, ou, en d'autres termes, elle a des aptitudes à l'addition moins prononcées.

L'effet bathochrome de la double liaison est d'autant plus marqué que cette double liaison possède un plus haut degré de non-saturation, et nous devons remarquer que la plupart des hydrocarbures colorés connus ont une double liaison susceptible d'additionner immédiatement (c'est-à-dire sans le secours d'aucun catalyseur) deux atomes d'halogène par exemple ; ils possèdent au moins une double liaison à caractère éthylénique (par opposition à la double liaison benzénique).

En résumé, nous pouvons dire que la coloration des hydrocarbures ne tient pas, comme on l'admettait autrefois, à certains enchaînements particuliers, mais simplement à l'accumulation des doubles liaisons en position conjuguée.

Cependant, certains groupements exaltent les propriétés de ces doubles liaisons, et ce sont tous les enchaînements qui rendent le nombre des conjugaisons des doubles liaisons et leur densité plus grands. Tels sont ceux du fulvène, du quinodiméthane, du pérylène, et l'on peut en prévoir bien d'autres.

Ces vues sur la coloration des hydrocarbures, discutées par rapport aux corps colorés pour l'œil, s'étendent aux corps colorés tels que nous les définissons.

Ainsi l'hexatriène, le benzène, le fulvène, sont tous colorés d'après notre définition ; mais le benzène est plus coloré que l'hexatriène, parce que le nombre des conjugaisons est de 3 dans le benzène, alors qu'il n'est que de 2 dans l'hexatriène ; la densité est la même dans les deux cas : $3/4$; le fulvène est plus coloré que le benzène, parce que, quoique le nombre des conjugaisons soit le même : 3, dans les deux cas, la densité est plus forte dans le fulvène $3/3$, que dans le benzène $3/4$.

L'influence du système conjugué, nettement mis en évidence dans ce qui précède, en ce qui concerne la coloration des hydrocarbures, se manifeste dans nombre d'autres propriétés. C'est ainsi que le pouvoir rotatoire naturel ⁽¹⁾ et magnétique ⁽²⁾, le pouvoir diamagnétique ⁽³⁾, la réfraction moléculaire ⁽⁴⁾ sont exaltés par les systèmes conjugués.

⁽¹⁾ HILDITCH, *Journ. of chem. Soc.*, 1909, p. 331, 1570, 1578.

⁽²⁾ PERKIN, *Journ. of chem. Soc.*, 1896, t. 69, p. 1141.

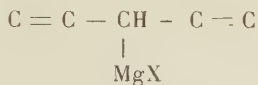
⁽³⁾ PASCAL, *C. R.*, 1909, t. 149, p. 342.

⁽⁴⁾ BRUHL, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 878,

CONCLUSIONS

En résumé :

I. — J'ai montré que, dans le Cyclopentadiène, l'Indène et le Fluorène, le groupement méthylénique, parce que compris entre deux doubles liaisons, a une acidité suffisante pour donner, par double décomposition avec un organomagnésien ordinaire, un nouvel organométallique renfermant le complexe :



et j'ai vérifié que la transformation des doubles liaisons à caractère éthylénique du cyclopentadiène, en doubles liaisons aromatiques (indène, fluorène), amoindrissait l'aptitude réactionnelle du groupe méthylénique. Cette constatation avait été faite auparavant par Thiele, en ce qui concerne les dérivés sodés correspondants.

II. — Les trois nouveaux organomagnésiens du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène, réagissent avec les mêmes aptitudes que les organomagnésiens ordinaires.

Leurs aptitudes réactionnelles ont été mises en évidence par les réactifs les plus divers : oxygène, halogènes, halogénures de cyanogène, gaz carbonique.

III. — En particulier, les aldéhydes et les cétones condensés avec les magnésiens du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène conduisent à des carbinols que nous avons appelés : *Fulvanols*, *Benzofulvanols* et *Dibenzofulvanols*.

Tous ces types d'alcools sont entièrement nouveaux, la méthode de Thiele ne permettant pas leur synthèse.

Ils sont tous incolores à l'état pur, mais ils se déshydratent spontanément pour donner les *Fulvènes*, *Benzofulvènes* et *Dibenzofulvènes* correspondants ; aussi se colorent-ils à la longue.

La déshydratation spontanée est beaucoup plus facile pour les Fulvanols que pour les Benzofulvanols. Ceux-ci, à leur tour, sont moins stables que les Dibenzofulvanols. C'est cette facilité de déshydratation qui est la cause du petit nombre de Fulvanols que j'ai fait connaître : ils se déshydratent au moment même de leur formation, malgré toutes les précautions prises.

On arrive, au contraire, facilement aux Benzofulvanols, à condition d'opérer toutes les transformations à basse température.

Les Dibenzofulvanols se forment, en général, avec des rendements inférieurs aux termes précédents, et, même dans l'essai de condensation de l'acétophénone et de la formaldéhyde avec le magnésien du fluorène, nous avons abouti à un échec : le magnésien du fluorène réagit moins facilement que les deux autres magnésiens.

La facilité de déshydratation des carbinols constitue un obstacle sérieux à l'éthérification. Je n'ai pu préparer les éthers que dans quelques cas : l'acide formique ne permet d'éthérifier que les benzofulvanols monosubstitués par un radical gras. Ce réactif déshydrate les autres Benzofulvanols.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec m'a permis l'éthé-

rification de quelques termes. Dans les autres cas, ou bien il ne réagit pas, ou bien il provoque la déshydratation.

Ces exemples d'éthérification, quoique peu nombreux, montrent cependant nettement que nous avons bien affaire aux carbinols prévus par la théorie.

IV. — Nous avons soumis les Benzofulvanols à l'hydrogénation en présence de noir de platine, et nous avons obtenu ainsi des *Dihydrobenzofulvanols* composés encore inconnus. Ces Dihydrobenzofulvanols se déshydratent facilement et conduisent aux *Dihydrobenzofulvènes*.

V. — La méthode magnésienne, comme le prouve le présent travail, est actuellement la plus générale pour accéder aux hydrocarbures colorés du groupe des Fulvènes.

En effet, si les Fulvènes monosubstitués sont difficilement accessibles, les Fulvènes disubstitués sont, au contraire, faciles à préparer, et déjà, dans ce domaine, la méthode magnésienne peut concurrencer la méthode de Thiele.

Mais la méthode au dérivé sodé ne saurait, en aucun cas, permettre la synthèse, ni des Benzofulvènes monosubstitués par un radical gras, ni des Benzofulvènes disubstitués, tandis que la méthode magnésienne permet, au contraire, la synthèse de tous les types possibles de Benzofulvènes.

La même généralité semble se présenter pour les Dibenzofulvènes.

Pour arriver à ces hydrocarbures colorés, nous avons toujours passé par l'intermédiaire de l'alcool. Ces carbinols ont été déshydratés par les voies les plus variées.

Nous avons eu, dans quelques cas, des *déshydratations spontanées* au cours de la préparation de l'alcool. Notamment, c'est ce qui a lieu pour tous les Fulvanols proprement dits, les Phénylbenzofulvanols portant en position para un groupe hydroxyle ou aminogène, et pour quelques Dibenzofulvanols.

Pour la préparation des Benzofulvènes monosubstitués par un radical gras, *la déshydratation a été catalysée par l'alumine* en suivant le procédé de M. Senderens (avec cette différence que nous nous sommes aidé du vide).

Dans le cas des Benzofulvènes monosubstitués par un radical aromatique, *la déshydratation a pu être réalisée, soit par l'acide formique, soit par l'acide chlorhydrique*. Dans ce dernier cas, ou bien nous avons déshydratation immédiate, ou bien nous formions le chlorure de l'alcool : il suffisait alors d'éliminer une molécule d'hydracide par l'action de la pyridine pour arriver au carbure.

La potasse, tout aussi bien que l'acide chlorhydrique, provoque la déshydratation de ce type de Benzofulvanols.

Les Benzofulvènes disubstitués ont été obtenus par les mêmes procédés de déshydratation qui ont donné accès aux carbures précédents. Mais la potasse est sans action déshydratante sur les benzofulvanols disubstitués.

Enfin, nous avons rencontré un cas particulièrement intéressant : c'est celui du Diphénylènebenzofulvanol, qui résiste aux agents de déshydratation les plus variés.

Généralement, la déshydratation a lieu par départ de l'hydroxyle et de l'atome d'hydrogène soudé au carbone du cycle pentagonal. Cependant, dans le cas du Méthylphénylbenzofulvanol, nous avons observé la déshydratation dans deux sens, suivant les conditions expérimentales : nous obtenions et le benzofulvène et un hydrocarbure isomère provenant vraisemblablement du départ de l'hydroxyle avec un atome d'hydrogène du groupe méthyle.

VI. — Des études spectroscopiques ont montré l'influence relative des substituants aliphatiques et aromatiques sur la coloration des Benzofulvènes ; elles nous ont permis, dans cette série, de classer relativement les auxochromes hydroxyle, méthoxyle, méthylènedioxyle et diméthylaminé.

La description des hydrocarbures colorés, dont nous avons fait la synthèse, a été précédée d'un historique de ces composés; nous avons montré que bon nombre d'hydrocarbures colorés dérivait de deux prototypes : le quino-diméthane et le fulvène. Comme conséquence, j'ai été amené à développer une nomenclature rationnelle de ces composés.

L'examen des carbures colorés connus m'a conduit à rechercher les relations entre la couleur et la constitution des hydrocarbures. J'ai présenté un essai de théorie qui peut se résumer en quatre propositions :

L'accumulation des doubles liaisons en positions conjuguées amène la coloration ;

Plus le nombre des conjugaisons est grand, pour un même nombre de doubles liaisons, plus la molécule est colorée ;

Plus la densité des doubles liaisons est grande, plus la molécule est colorée ;

Plus la molécule renferme de doubles liaisons à caractère éthylénique, plus la molécule est colorée.

VII. — Le système de doubles liaisons conjuguées, à caractères éthyléniques, des Benzofulvènes, a été étudié pour ses propriétés d'addition :

a) L'hydrogénation, faite par l'amalgame d'aluminium, provoque l'addition de deux atomes d'hydrogène sur les Benzofulvènes, à condition, comme l'avait fait observer auparavant Thiele, qu'ils soient substitués au moins par un radical aromatique. Cet agent d'hydrogénation est sans effet sur les Benzofulvènes substitués exclusivement par des radicaux aliphatiques.

L'addition des deux atomes d'hydrogène se fait, sur ce système de conjugaison, en position 1-1 comme je l'ai nettement démontré. On obtient ainsi des indènes γ -substi-

tués, que nous appelons *Isobenzofulvanes*, isomères des produits de condensation des halogénures d'alcoyles avec le magnésien de l'indène et qui, eux, constituent des dérivés α -indéniques ou *Benzofulvanes*.

b) L'hydrogénation, en présence de noir de platine, provoque dans tous les cas la saturation complète des deux doubles liaisons du système conjugué, sans toucher aux doubles liaisons benzéniques, et ce procédé constitue un mode régulier de préparation des indanes α -substitués.

c) Le système de doubles liaisons conjuguées du Benzo-fulvène additionne seulement deux atomes de brome, et il est vraisemblable que, comme dans le cas de l'addition d'hydrogène, la fixation a lieu en 1-4.

VIII. — La théorie de l'oscillation de la double liaison indénique de Thiele provoquait, pour les Benzofulvanols et les Benzofulvanes, une discussion sur leur constitution. Mais l'existence nettement établie de Benzofulvanols isomères et des Isobenzofulvanes montre que *la double liaison indénique n'est pas en oscillation, comme l'admet Thiele*, et le fait que les Benzofulvanols α , de même que les Benzofulvanes (indènes α -substitués), peuvent s'isomériser en Benzofulvanols γ et en Isobenzofulvanes (indènes γ -substitués) par l'action de la potasse, établit que *la double liaison indénique se déplace sous l'action de la potasse*.

Et cette isomérisation explique que Benzofulvanols α et Benzofulvanes peuvent se condenser avec une molécule d'aldéhyde sous l'influence des éthylates alcalins, comme les Benzofulvanols γ et les Isobenzofulvanes.

Cette réaction, portant sur les Benzofulvanols de tous ordres constitue une méthode très générale de préparation d'alcools colorés, primaires, secondaires et tertiaires. Lorsque la réaction porte sur les Benzofulvanes et les Isobenzofulvanes, elle conduit à des Benzofulvènes γ -substitués.

IX. — Enfin, nous nous sommes attaché à démontrer, par voie d'oxydation, la constitution des différents types de composés que nous avons fait connaître.

L'oxydation du diméthylbenzofulvanol α , par le permanganate, nous a conduit à un acide-lactone, type d'une série que nous pourrions facilement constituer en étendant la réaction aux différents benzofulvanols.

Cet acide-lactone jouit de propriétés extrêmement intéressantes : alors que les acides-lactones s'ouvrent généralement pour donner l'acide-alcool correspondant, sous l'action de la baryte, celui-ci subit, dans ces conditions, une transformation particulière qui, outre qu'elle nous fixe entièrement sur la constitution du Diméthylbenzofulvanol point de départ, jette du même coup quelque lumière sur les propriétés de ce type d'acide-lactone, inconnu jusqu'à ce jour.

Les Dihydrobenzofulvanols ont une constitution qui ne prête pas à controverse, de sorte qu'ils n'ont pas retenu autrement notre attention.

Les Benzofulvènes, dont la constitution ne paraissait également pas douteuse, ont cependant été soumis à l'oxydation par le permanganate. Le cycle indénique (qui aurait pu nous donner un corps extrêmement intéressant : l'indénone) ne résiste pas à cet oxydant et donne de l'acide phtalique.

Les dihydrobenzofulvènes, oxydés par l'ozone, se scindent intégralement à la double liaison.

La constitution des Isobenzofulvanes a été démontrée par action du brome.

Enfin, nous avons observé une migration de la double liaison, qui permet de passer, par l'action de l'acide chlorhydrique, des Dihydrobenzofulvènes aux Isobenzofulvanes, réaction à rapprocher de celle de Wallach dans le groupe des cyclohexènes.

Cette migration, jointe à l'isomérisation des Benzo-fulvanes en Isobenzofulvanes, montre que, dans ces trois groupes d'hydrocarbures, la forme possédant un CH^2 compris entre deux doubles liaisons, constitue l'enchaînement de plus grande stabilité.

Vu et approuvé :

Nancy, le 23 Février 1915.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 25 Février 1915.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM.

MEMBRE DE L'INSTITUT.

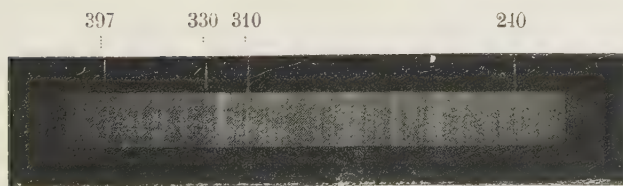
SPECTRES D'ABSORPTION

En ce qui concerne la comparaison des spectres d'un même corps, nous devons faire cette réserve : que l'intensité n'a pu nécessairement être rendue absolument constante pour les différentes épreuves à cause des variations assez étendues que subit l'arc au fer ; nous nous sommes efforcé seulement de ne pas avoir d'écarts d'intensité trop marqués.

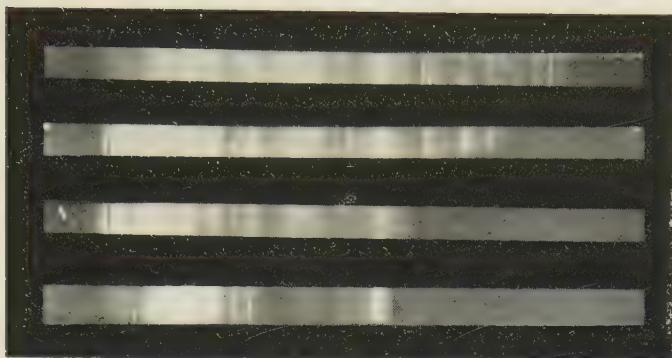
En outre, les reproductions successives du cliché primitif ont atténué ses finesses, de sorte que nous présentons au lecteur des épreuves qui, malgré tous les soins apportés, sont bien imparfaites.

Les spectres sont présentés dans l'ordre suivant :

Spectre de l'alcool absolu, puis spectres des solutions aux concentrations $M/1.000$; $M/5.000$; $M/10.000$.



1. — Spectre de l'arc au fer.



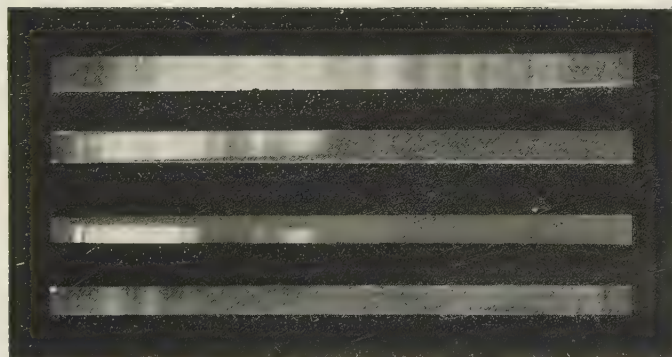
II

Ethylbenzofulvène



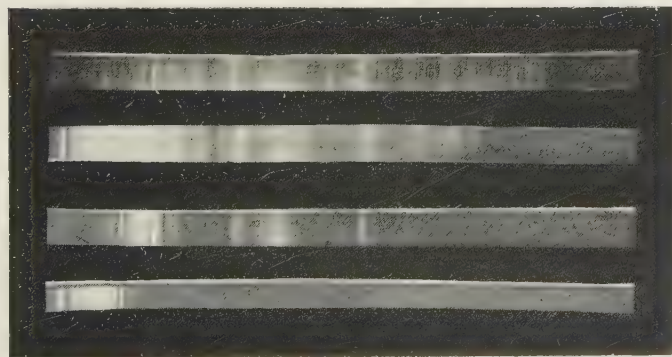
III

Diéthylbenzofulvène



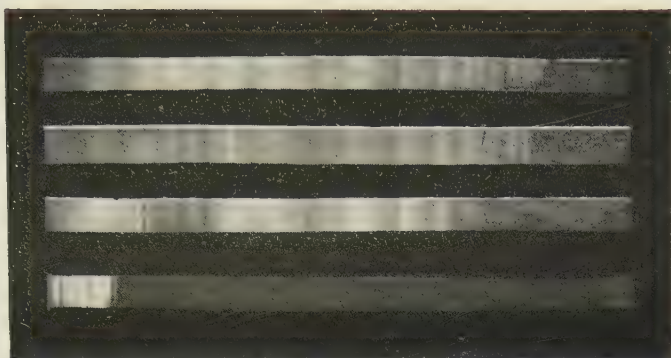
IV

Phénylbenzofulvène



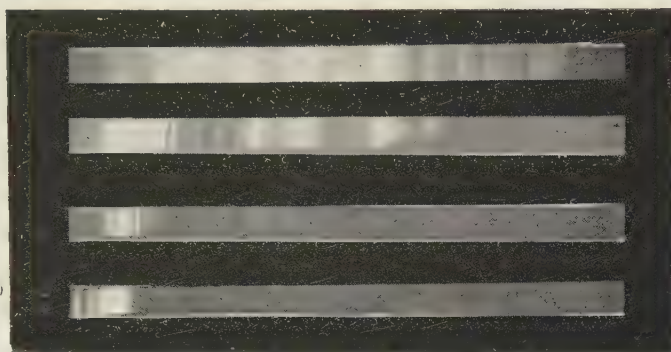
V

Diphénylbenzofulvène



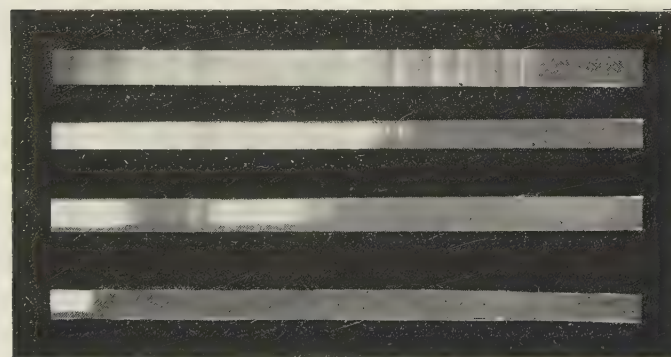
VI

*Parahydroxyphényl-
benzofulvène*



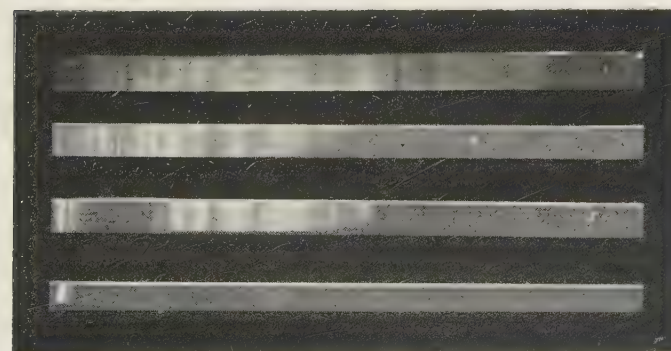
VII

*Paraméthoxyphényl-
benzofulvène*



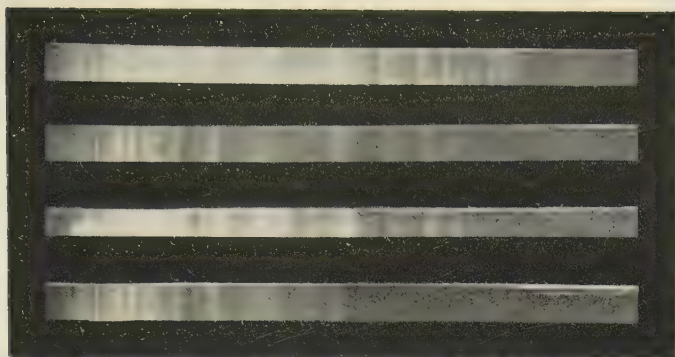
VIII

*Méthylènedioxy-3-4
phénylbenzofulvène*



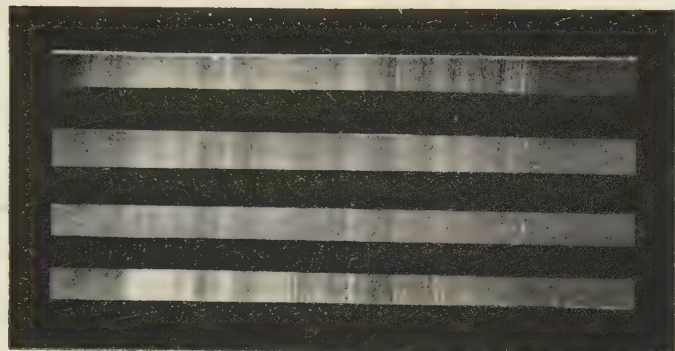
IX

*Paradiméthylamino-
phénylbenzofulvène*



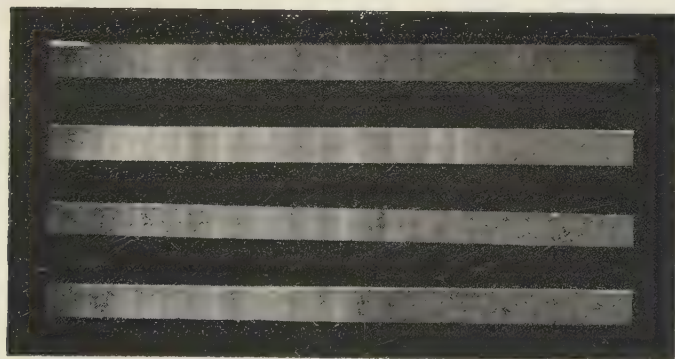
X

Diphénylbenzofulvanol



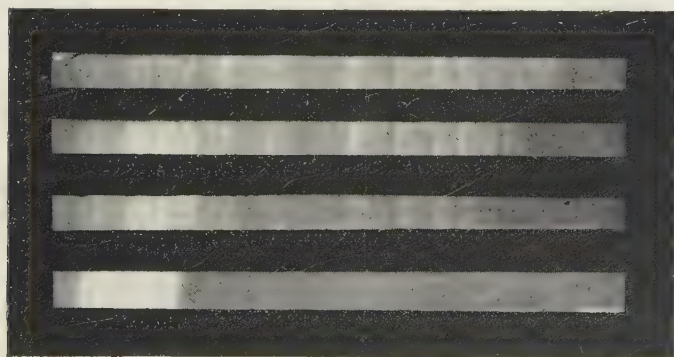
XI

*Diphényldihydrobenzo-
fulvanol*



XII

*Diphénylisobenzo-
fulvane*



XIII,

*Diphényldihydrobenzo-
fulvène*

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	4

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. — Préparation du Magnésien du Cyclopentadiène	11
Propriétés du Magnésien du Cyclopentadiène.	13
Iodure de Cyclopentadiène	16
Bromure de Cyclopentadiène	16
Action du bromure de Cyanogène sur le magnésien du Cyclopentadiène	17
Dicyclopentadiènedinitrile.	18
Acide Dicyclopentadiènedicarbonique	19
CHAPITRE II. — Préparation du Magnésien de l'Indène.	20
Propriétés du Magnésien de l'Indène.	21
α -Indénol	21
α -Diindényle	22
Tribromoindane α - β - γ	24
α -Bromoindène.	26
Nitrile α -indénique.	26
Acide α -indènecarbonique.	27
CHAPITRE III. — Préparation du Magnésien du Fluorène.	28
Propriétés du Magnésien fluorénique.	29
Acide 9-fluorénique.	29

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I. — FULVANOLS.	34
Action du Magnésien du Cyclopentadiène sur les Aldéhydes.	32
Action du Magnésien du Cyclopentadiène sur les Cétones.	35
Diphénylfulvanol.	36

	Pages
CHAPITRE II. — BENZOFULVANOLS	38
Benzofulvanol	40
Méthylbenzofulvanol	42
Éthylbenzofulvanol	45
Phénylbenzofulvanol	47
Paraméthoxyphénylbenzofulvanol	50
Méthylènedioxy-3-4 phénylbenzofulvanol	51
Orthohydroxyphénylbenzofulvanol	53
Diméthylbenzofulvanols α et γ	55
Isomérisation du dérivé α en dérivé γ . 59 et	72
Démonstration de la constitution des Diméthylbenzofulvanols α et γ	60
Diéthylbenzofulvanol	73
Méthylphénylbenzofulvanol	74
Éthylphénylbenzofulvanol	75
Diphénylbenzofulvanol	76
Diphénylènebenzofulvanol	78
CHAPITRE III. — DIBENZOFULVANOLS	82
Méthyl dibenzofulvanol	83
Orthohydroxyphényl dibenzofulvanol	85
Diméthyl dibenzofulvanol	86
Diphényl dibenzofulvanol	88
Diphénylènedibenzofulvanol	80

TROISIÈME PARTIE

HISTORIQUE DES HYDROCARBURES COLORÉS	93
CHAPITRE I. — FULVÈNES	114
Paraméthoxyphénylfulvène	119
Diméthylfulvène	120
Diphénylfulvène	121
Biphénylène fulvène	121
CHAPITRE II. — BENZOFULVÈNES	122
Condensation des Benzofulvanols avec les aldéhydes sous l'influence des alcoolates alcalins	125
Benzofulvène	127
Méthylbenzofulvène	129
Éthylbenzofulvène	130
Phénylbenzofulvène	131

	Pages
Paraméthoxyphénylbenzofulvène.	131
Méthylènedioxy-3-4 Phénylbenzofulvène.	132
Orthohydroxyphénylbenzofulvène.	133
Parahydroxyphénylbenzofulvène.	133
Paradiméthylaminophénylbenzofulvène.	135
Diméthylbenzofulvène.	136
Diéthylbenzofulvène.	138
Méthylphénylbenzofulvène et isomère.	139
Diphénylbenzofulvène.	144
Diphénylènebenzofulvène.	142
Paratétraméthyldiaminodiphénylbenzoful- vène.	143
CHAPITRE III. — DIBENZOFULVÈNES.	144
Méthyldibenzofulvène.	146
Diméthyldibenzofulvène.	146
Diphényldibenzofulvène.	147
Diphénylènedibenzofulvène.	148
Tétraméthyldiparaminodiphényldibenzoful- vène.	148

QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE I. — § I. — Action de l'hydrogène sur les Benzo- fulvanols.	152
Préparation du Catalyseur et Dispositif.	153
Dihydrobenzofulvanol.	158
Dihydrobenzofulvène.	158
Méthyldihydrobenzofulvanol.	159
Méthyldihydrobenzofulvène.	159
Ethyldihydrobenzofulvanol.	160
Ethyldihydrobenzofulvène.	160
Diméthyldihydrobenzofulvanol.	161
Diméthyldihydrobenzofulvène.	161
Diéthyldihydrobenzofulvanol.	162
Diéthyldihydrobenzofulvène.	162
Phényldihydrobenzofulvanol.	163
Paraméthoxyphényldihydrobenzofulvanol.	164
Paramétoxyphényldihydrobenzofulvène.	165
Diphényldihydrobenzofulvanol.	165
Diphényldihydrobenzofulvène.	166
Détermination de la constitution des Dihy- drobenzofulvènes par action de l'ozone.	168

	Pages
Dispositif employé pour l'ozonisation.	169
§ II. — Hydrogénation élective des Benzo- fulvènes.	172
Benzy lindènes α et γ	174
Isomérisation du Benzy lindène α en Benzyl- indène γ	176
γ -Anisy lindène.	178
Diphénylbenzofulvane et Diphénylisobenzo- fulvane.	179 et 180
Isomérisation du Diphénylbenzofulvane en Diphénylisobenzo fulvane	181
§ III. — Action de l'hydrogène, en présence de noir de platine, sur les Benzofulvènes.	183
Diméthyl dihydrobenzofulvane.	184
Paraméthoxyphényl dihydrobenzofulvane.	185
Diphényl dihydrobenzofulvane.	185
CHAPITRE II. — ACTION DU BROME.	186
§ I. — Action du brome sur les Benzo- fulvanols.	188
§ II. — Action du brome sur les Fulvènes, Benzofulvènes et Dibenzofulvènes	190
§ III. — Action du brome sur les Benzo- fulvanes et Isobenzo fulvanes.	197
Détermination de la constitution des Iso- benzo fulvanes	199
§ IV. — Action du brome sur les Dihydro- benzo fulvènes	200
CHAPITRE III. — Discussion de la Théorie de l'Oscillation de la double liaison indénique	201

CINQUIÈME PARTIE

Relations entre la Couleur et la Constitution	209
Description des Spectres d'absorption.	214
Essai de théorie sur la coloration des Hydrocarbures	223
CONCLUSIONS	235
Photographies des Spectres d'Absorption : 4 planches hors texte.	

ERRATA

Page 36. — 1^{re} ligne : au lieu de « diméthylfulvanols », lire *diméthylfulvanol*.

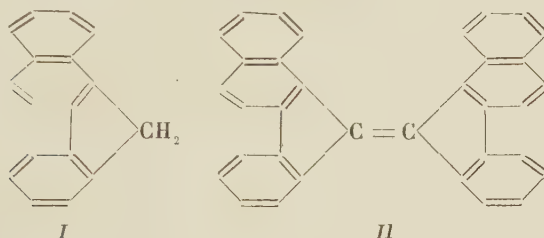
Page 39. — Dans la formule du bas de la page, à droite, relier les 2 CH par une double liaison.

Page 43. — 5^e ligne : au lieu de « 50° », lire 50°/.

Page 75. — Dans l'analyse, au lieu de « Calculé pour C₁₇H₁₆Cl », lire « C₁₇H₁₅Cl ».

Page 88. — Dernière ligne : au lieu de « quantitativement », lire « *quantitativement* ».

Page 96. — Rétablir la formule comme ceci :



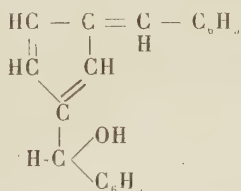
Page 100. — 14^e ligne : au lieu de « monoalcoylfulvène », lire « *monoalcoylfulvène* ».

Page 101. — 11^e ligne : au lieu de « le benzophénone », lire « *la benzophénone* ».

— Dans la formule I relier les 2 CH par une double liaison.

Page 108. — Dernière ligne : au lieu de « Balhorne », lire *Balhorn*.

Page 117. — Rétablir la formule comme ceci :



Page 118. — 20^e ligne : au lieu de (III), lire (A).

Page 187. — Dernière ligne ; au lieu de « ammoniaque », lire *ammoniac*.

Page 188. — 5^e ligne : même correction.

Page 189. — Dans l'analyse : c'est Br % qui est indiqué.

Dans les formules des pages 61 et 62, mettre n² et non n₂.

Page 159, titre : « Méthyldihydrobenzofulvanol », 4^e ligne de l'alinéa, au lieu de 55°, lire 45°, et au lieu de 59-60°, lire 45-46°.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

Relations entre les Phénomènes d'Absorption et les Réactions chimiques.

Application particulière aux Phénomènes photographiques.

Vu et approuvé :

Nancy, le 23 Février 1915.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 25 Février 1915.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM.

MEMBRE DE L'INSTITUT.

